

水体系下两步法 SiO₂ 纳米多孔材料的制备与表征

丁文慧, 沈 军, 王晓栋, 陈 冬

(同济大学 上海市人工微结构材料与技术重点实验室, 上海 200092)

摘 要: 以去离子水为溶剂, 工业硅溶胶为硅源, 在纯水体系下利用常压干燥法制备低成本的 SiO₂ 纳米多孔材料。采用酸碱两步法催化, 通过添加表面活性剂来降低溶剂的表面张力, 从而保持样品的完整性。结果表明, SiO₂ 纳米多孔材料密度最低可达 225 mg/cm³, 室内热导率为 0.04~0.07 W/(m·K)。这种方法制备的 SiO₂ 纳米多孔材料大幅缩减制备成本。

关键词: 硅溶胶; 表面活性剂; 常压干燥; 酸碱两步法

中图分类号: TF125.6; TQ427.2⁺6

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S2-079-05

SiO₂ 气凝胶是密度在 3~500 mg/cm³ 之间可调, 独特的高孔隙率 (80%~99.8%), 室温低热导率 (0.004~0.03 W/m·K) 的纳米多孔材料。由于这些优异的性能, SiO₂ 气凝胶在保温隔热、高效吸附和催化等方面都有很好的应用^[1-8]。

在优化 SiO₂ 气凝胶的制备工艺上, 人们已经做了大量的工作, 如前驱体和催化剂的选择和干燥过程的简易化等。众所周知, 使用 TMOS, TEOS 和其他硅源为前驱体, 乙醇为溶剂, 经超临界干燥制备的 SiO₂ 气凝胶在力学、保温和耐候性上都表现出优异的性能^[9,10]。然而, 昂贵的成本和复杂的制造工艺阻碍了它们在工业和民用领域的应用。近年来, 廉价且环保的水玻璃和硅溶胶也作为前驱体用来制备 SiO₂ 气凝胶, 且常压干燥的方式也逐渐被广泛使用。Shan^[11]等人报道了以甲基三甲氧基硅烷为硅源, 水为溶剂, 碱催化法常压干燥制备大块体二氧化硅气凝胶, 这种大块体二氧化硅气凝胶密度可低至 75 mg/cm³ 和室温导热系数可低至 0.036 W/m·K。虽然这种大块体气凝胶是由水为溶剂用常压干燥制备得到的, 但是仍使用价格昂贵的甲基三甲氧基硅烷为硅源, 且溶剂替换过程延长了制备周期。He^[12]等人报道了在常压下干燥的水玻璃基二氧化硅气凝胶的合成。为了降低干燥过程中气凝胶的收缩, 将 DMF 作为干燥控制化学添加剂。所制备的气凝胶密度低至 95 mg/cm³ 和比表面积高达 817 m²/g。但是以乙醇为溶剂的制备流程限制了其在大规模生产中的进一步应用。成本低, 无污染, 是硅溶胶的优点, 以硅溶胶为硅源制备 SiO₂ 气凝胶的方法

还有待研究^[13,14]。本课题组赵晶晶^[15]等人利用水为溶剂, 硅溶胶为硅源, 添加 CTAB 作为表面活性剂, HF 作为催化剂, 一步催化法, 制备出接近气凝胶性能的纳米多孔 SiO₂ 块体材料。但是由于 HF 的毒性和腐蚀性较大, 且通过一步催化法无法控制反应速度和粒子的生长大小, 不利于大规模的工业生产。

SiO₂ 气凝胶的制备方法有一步催化和两步催化两种。两步法是先让前驱体在酸性条件下水解, 再在碱性条件下缩聚。研究表明两步法制备的气凝胶具有更小的孔径分布。

因此本实验用盐酸和氨水作为催化剂代替有毒的 HF, 采用工业硅溶胶为硅源, 通过添加表面活性剂提高样品干燥过程中的成形性。结合两步催化法制备得到 SiO₂ 纳米多孔材料, 并研究了该材料的大孔特性。此方法通过改变溶液的 pH 值来控制反应速度和粒子的大小, 极大地降低了生产成本, 且常压干燥过程简单易操作, 降低了危险性。

1 实 验

实验材料为工业级硅溶胶 (硅含量为(30±1)%, pH=9.4), 盐酸 (分析纯), 十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB), 氨水 (分析纯), 去离子水。

取定量体积的硅溶胶分散于去离子水中, 硅溶胶 TEM 照片如图 1 所示。在室温下搅拌 5 min, 加入盐酸调节溶液 pH 到一定值并持续搅拌 1 h, 使其充分水解。再加入定量的表面活性剂 CTAB, 搅拌 15 min。最后加入一定量的氨水调节 pH 到一定值, 持续搅拌

收稿日期: 2017-08-24

基金项目: 国家科技支撑项目(2013BAJ01B01); 上海市科委纳米专项(12nm0503001); 国家高技术研究发展计划(“863”计划)(2013AA031801)
作者简介: 丁文慧, 女, 1993 年生, 硕士生, 同济大学物理科学与工程学院, 上海 200092, 电话: 021-65986071, E-mail: Giacinta_hui@163.com

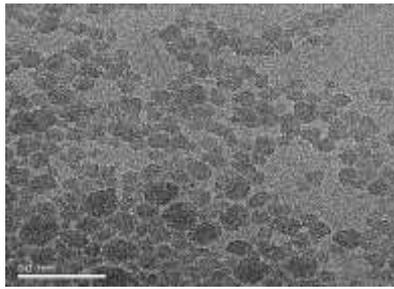


图 1 硅溶胶的 TEM 照片
Fig.1 TEM image of silica sol

15 min 后得到 SiO₂ 溶胶。将所得到的溶胶放入 40 °C 烘箱中老化 24 h 得到 SiO₂ 凝胶，之后将烘箱升温至 50 °C 老化干燥 48 h，最后将烘箱调至 75 °C 干燥 24 h，得到纳米多孔 SiO₂ 样品。具体制备参数如表 1 所示。

样品的密度采用阿基米德原理测试。样品微观形貌采用扫描电子显微镜 (SEM, Philips XL30FEG SEM, Netherland) 表征。样品微孔与介孔的比表面积和孔径分布采用 N₂ 吸脱附仪 (Quantachrome Autosorb-1, software Autosorb-1) 测试。样品介孔与大孔的孔径分布采用压汞法 (Quantachrome Autosorb-1 analyzer) 测

表 1 制备 SiO₂ 纳米多孔材料的实验试剂配比参数
Table 1 Reagent composition of SiO₂ nano porous materials

Sample No.	Silica sol/mL	Deionized water/mL	HCl/mL	CTAB/g	NH ₃ H ₂ O/mL
1	10	10	10(HCl:H ₂ O=5:100) (pH=1.1)	0.2	10(NH ₃ H ₂ O:H ₂ O=5:100) (pH=9)
2	10	10	10(HCl:H ₂ O=1:100) (pH=2.5)	0.2	16(NH ₃ H ₂ O:H ₂ O=1:100) (pH=9)
3	10	10	10(HCl:H ₂ O=0.8:100) (pH=3.1)	0.2	14(NH ₃ H ₂ O:H ₂ O=1:100) (pH=9)
4	10	10	10(HCl:H ₂ O=0.5:100) (pH=4.3)	0.2	11(NH ₃ H ₂ O:H ₂ O=1:100) (pH=9)
5	10	10	10(HCl:H ₂ O=0.4:100) (pH=5.3)	0.2	8(NH ₃ H ₂ O:H ₂ O=1:100) (pH=9)

试；样品的室温热导率采用 Hotdisk 热分析仪 (TPS2500, Sweden) 测试。

2 结果与分析

2.1 形貌与微观结构

图 2a 为样品 1 的实物照片。图 2b 从左到右依次为样品 2、3、4、5 的实物照片。表 2 为样品的密度和线性收缩。实验得到样品 1 为密度约 451 mg/cm³ 的白色粉末；样品 2 是直径为 5 cm、厚度为 1.2 cm、密度为 225 mg/cm³ 的 SiO₂ 块体。样品 2、3、4、5 都为白色不透明的纳米多孔 SiO₂ 块体。随着它们的收缩增大，它们的密度也越来越大。由此可得，水解时 pH 越大，样品的收缩越大。

为进一步了解样品的微观结构，对样品进行 SEM 表征。样品 1 和 2 的 SEM 照片分别如图 3a、3b 所示。由图可见，实验得到的 SiO₂ 块体材料是由不规则的球状纳米颗粒构成的三维网络状结构，样品的颗粒尺寸在 20~50 nm 之间。样品 1 粒子分布比较致密，样品 2 粒子排布比较疏松，且粒子之间存在大量的介孔和大孔。为进一步分析样品球形粒子间的孔洞结构，对样品进行 N₂ 吸/脱附分析和压汞法孔径分布分析。

2.2 孔结构与比表面积分析



图 2 样品 1 的实物照片和样品 2、3、4、5 的实物照片
Fig.2 Photographs of the sample 1 (a) and the sample 2, 3, 4, 5 (b)

2.2.1 N₂ 吸/脱附分析

使用 N₂ 吸附分析仪和 BET N₂ 吸/脱附技术测量了

样品的孔结构和比表面积。样品 1 和 2 的 N₂ 吸附-脱

表 2 SiO₂ 纳米多孔样品的密度和线性收缩

Table 2 Bulk density and linear shrinkage of SiO₂ nano porous material

Sample	Bulk density/mg cm ⁻³	Linear shrinkage/%
1	451	—
2	225	7.4
3	285	15.4
4	303	16.0
5	340	20.5

附等温曲线如图 4a、4b 所示。图 4a、4b 的 IV 型等温线，说明样品存在典型的介孔结构。由图可以看出，图 4a 比图 4b 的回滞环更加明显。图 4a 在高压区趋于平缓，说明样品 1 是典型的介孔材料，而图 4b 在高压区的吸附量急剧增加，说明样品 2 中的大孔较多。

样品 1 和 2 的孔径分布如图 4c 所示。从图中可以看出，样品 1 和 2 的孔结构以介孔为主，样品 1 和 2 的峰值孔径分别为 12 nm 和 35 nm 左右。样品 1 和 2 的 BET 数据如表 3 所示。样品 1 的比表面积为 166.103 m²/g，孔容量为 0.4462 cm³/g，平均孔径为 10.7456 nm。样品 2 的比表面积为 177.532 m²/g，孔容量为 1.158 cm³/g，平均孔径为 26.099 nm。SEM 照片和 N₂ 吸/脱附分析都可说明所得到的 SiO₂ 块体具有纳米孔隙结构，

且样品 1 比样品 2 的孔洞小。由于样品 2 的孔径趋于大孔，为进一步确定其孔径的分布情况，对样品进行压汞法测试，测试样品的介孔和大孔分布情况。

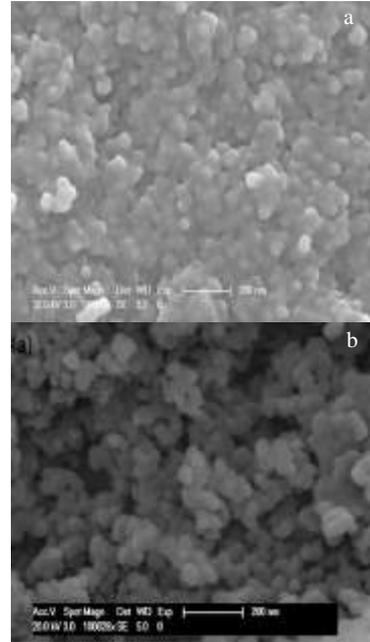


图 3 样品 1 和样品 2 的 SEM 照片

Fig.3 SEM images of the sample 1 (a) and sample 2 (b)

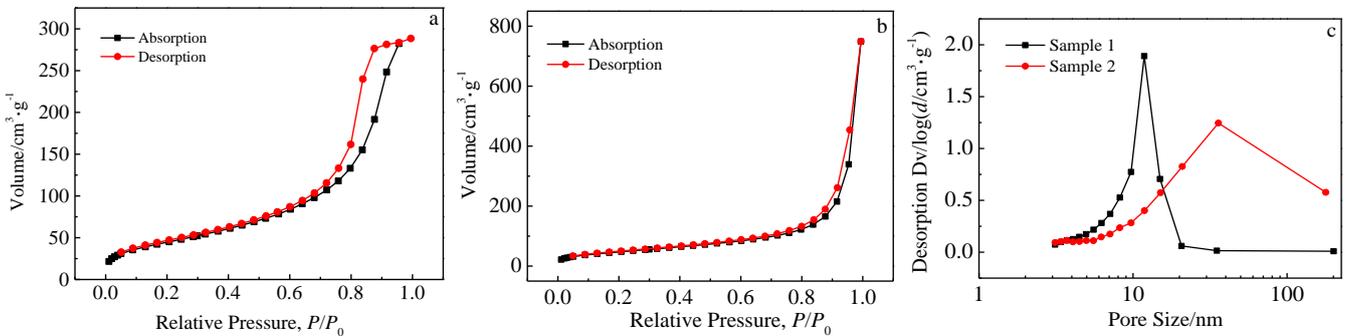


图 4 样品 1 和样品 2 的 N₂ 吸/脱附等温曲线; 样品 1 和 2 孔径分布图

Fig.4 Adsorption/desorption isotherms of the sample 1 (a) and the sample 2 (b); pore size distribution of the sample 1 and 2 (c)

表 3 SiO₂ 纳米多孔样品的 BET 数据

Table 3 BET data of SiO₂ nano porous material

Sample No.	Surface area /m ² g ⁻¹	Total pore volume/cm ³ g ⁻¹	Average pore size/nm
1	166.103	0.4462	10.7456

2	177.532	1.158	26.099
---	---------	-------	--------

2.2.2 压汞法孔径分布分析

为了得到样品更广范围的孔径信息，采用压汞法测量样品孔径分布。采用压汞法比 BET 法测试的孔径范围更广 (0.01 ~ 200 μm)，可以得到更大的孔径分布范围。图 5a、5b 分别为样品 1 和 2 的压汞法测试所得的孔径分布图。由图可得，样品 1 存在 10 nm 左右的

介孔,而在 0.1 ~ 10 μm 不存在宽峰。样品 2 不仅存在 20 ~ 50 nm 之间的介孔而且还存在 0.2 ~ 10 μm 之间较宽的峰,大孔比较丰富。由 SEM 照片, N₂ 吸/脱附

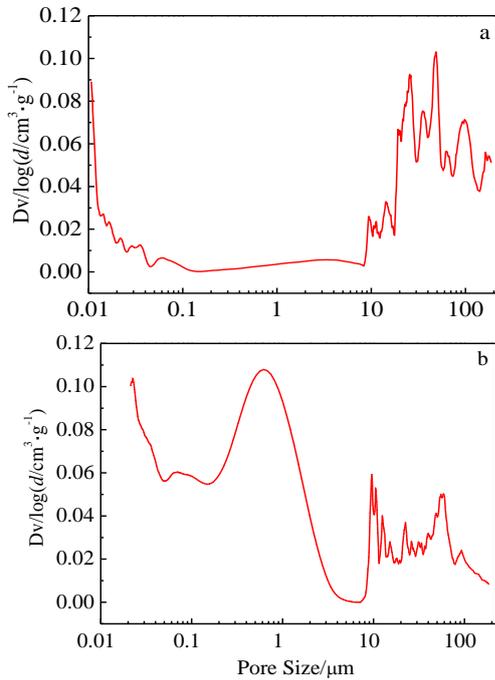


图 5 压汞法测得的样品 1 和样品 2 的孔径分布图

Fig.5 Pore size distribution of the sample 1 (a) and the sample 2(b) measured by mercury injection

分析和压汞法分析可知, pH 越小,粒子的生长速度越快,形成的颗粒越大,但是粒子之间的交联度比较低,成形性较差。所以样品 1 由于较大的团聚形成大颗粒,而无法得到完整的块体,样品 2 形成较小的颗粒相互聚合,而形成完整的块体。

2.3 热性能分析

研究表明,纳米多孔材料在空气中的热性能主要由固态热传导和气态热传导组成,气态热传导又分为对流热传导和辐射热传导。由表 4 可以看出, SiO₂ 纳米多孔样品密度越高,其通过纳米多孔 SiO₂ 块体内部三维网络结构粒子间固态热传导越大,从而样品的室温热导率越高。

表 4 SiO₂ 纳米多孔样品的热导率

Table 4 Thermal conductivity of SiO₂ nano porous material

Sample No.	Bulk density /mg cm ⁻³	Thermal conductivity /W (m K) ⁻¹
1	451	—
2	225	0.050
3	285	0.058

4	303	0.065
5	340	0.071

2.4 化学反应原理

制备 SiO₂ 纳米多孔材料主要有加酸水解和加碱缩聚过程。由于硅溶胶是部分水解部分缩聚的硅源,其内部处于不断水解和缩聚反应的平衡。pH 值对水解缩合反应速率的影响很大,当加入盐酸时,调节溶液 pH 为酸性,水解反应速率加快,缩聚反应速率较慢,水解速率大于缩聚速率,形成低交联、孔径小、低密度的网络结构。等水解反应完全,再加入氨水,调节 pH 至碱性,溶液处于缩聚大于水解的反应中,一个单体一旦水解就会马上聚合,通过单体的缩聚形成团簇,形成大颗粒、大孔径、高密度的网络结构,从而使溶胶变成凝胶,得到 SiO₂ 凝胶。

当水解 pH 值增大时,粒子的生长速度变慢,得到的纳米多孔 SiO₂ 块体收缩增大、密度变高,从而导致样品的室温热导率变高。当 pH 值过小时,粒子的生长速度很快,导致长成的颗粒较大,粒子间的交联度很低,成形性变差。当 pH 值在 2.5 左右时,得到的 SiO₂ 纳米多孔块体线性收缩和密度较小,室温热导率较低。

3 结 论

1) 在纯水体系下利用去离子水为溶剂,工业硅溶胶为硅源,采用常压干燥的方法可以制备 SiO₂ 纳米多孔块体材料。

2) 采用酸碱两步催化法,用 HCl 作为酸性催化剂提高了工业生产率,并且添加表面活性剂 CTAB 降低干燥过程中由于水的表面张力大对样品完整性的破坏。

3) SiO₂ 纳米多孔块体具有较大的比表面积和较低的室温热导率,室温热导率可达 0.050 W/m K。

4) SiO₂ 纳米多孔块体的主要成分为氧化硅,阻燃性能优异,在墙体保温和节能方面都具有应用前景。

参考文献 References

[1] Nicola Hüsing, Ulrich Schubert. *Angewandte Chemie International Edition*[J], 1998, 37: 22

[2] Kocon L, Despetis F, Phalippou J. *Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 1998, 225(1): 96

[3] Hrubesh L W. *Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 1998, 225(1): 335

[4] Shen Jun(沈 军), Wang Jue(王 珏), Wu Xiang(吴 翔). *Journal of Tongji University, Natural Science*(同济大学学报, 自然科学版) [J], 1996, 24(1): 76

[5] Shen Jun(沈 军), Wang Jue(王 珏). *Journal of Materials*

- Science and Engineering*(材料科学与工程学报)[J], 1994, 12(3): 1
- [6] Beamish J, Herman T. *Physica B Physics of Condensed Matter*[J], 2003, 329(1): 340
- [7] Pierre A C, Elalou E i, Pajonk G M. *Langmuir*[J], 1998, 14(1): 66
- [8] Shen Jun(沈 军), Lian Ya(连 娅), Zu Guoqing(祖国庆) *et al. Journal of Functional Materials*(功能材料)[J], 2015, 46(7): 7001
- [9] Hwang S W, Kim T Y, Hyun S H. *Journal of Colloid & Interface Science*[J], 2008, 322(1): 224
- [10] Rao A V, Kulkarni M M, Amalnerkar D P *et al. Applied Surface Science*[J], 2003, 206(1): 262
- [11] Yun S, Guo T, Zhang J *et al. Journal of Sol-Gel Science and Technology*[J], 2017, 83(1): 53
- [12] He S, Huang D, Bi H *et al. Journal of Non-Crystalline Solid*[J], 2015, 410: 58
- [13] Gan L W, Gan L H, Hou X H *et al. Acta Physico-chimica Sinica*[J], 2003, 19(6): 504
- [14] Zhao Dafang(赵大方), Chen Yimin(陈一民), Hong Xiaobin(洪晓斌) *et al. Journal of the Chinese Ceramic Society*(硅酸盐学报)[J], 2004, 32(5): 548
- [15] Zhao Jingjing(赵晶晶), Shen Jun(沈 军), Zou Liping(邹丽萍) *et al. Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报)[J], 2015, 30(10): 1081

Preparation and Characterization of SiO₂ Nano Porous Materials by Two-step Approach in Water System

Ding Wenhui, Shen Jun, Wang Xiaodong, Chen Dong

(Shanghai Key Laboratory of Special Artificial Microstructure Materials and Technology, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: SiO₂ nano porous material was prepared by acid-alkali two-step approach with low cost industrial silica sol as a silicon source and deionized water as a solvent. The surfactant was used as the surface modifier to keep the integrity of the sample in the drying process. The SiO₂ nano porous material under ambient pressure drying shows low density of 225 mg/cm³, low thermal conductivity in the range of 0.04~0.07W/m K. This method greatly reduces the cost in the preparation of SiO₂ nano porous material.

Key words: silica sol; surfactant; ambient pressure drying; acid-alkali two steps approach

Corresponding author: Shen Jun, Professor, Shanghai Key Laboratory of Special Artificial Microstructure Materials and Technology, School of Physics Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, P. R. China, Tel: 0086-21-65982762, E-mail: shenjun67@tongji.edu.cn