

# 无机盐源 $ZrO_2$ 块体气凝胶的制备

李晓雷 冯琬评 季惠明 孙晓红 焦玉娜

(天津大学材料科学与工程学院, 先进陶瓷及加工技术教育部重点实验室, 天津 300072)

**文 摘** 以  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  为锆源, 通过添加乙酸 (HAC)、聚乙二醇 600 (PEG) 和甲酰胺 (FA) 等化学添加剂调节溶胶-凝胶速率、胶体粒子的分散性和凝胶网络结构的均匀性, 以环氧丙烷 (PO) 为凝胶促进剂制备  $ZrO_2$  凝胶, 再结合高温超临界干燥工艺制备出了有一定强度的、具有均匀网络结构的块体  $ZrO_2$  气凝胶。采用 SEM 和 BET 等分析手段对制备的样品进行微观形貌和性能表征。结果表明: 随着 FA 的增加, 样品孔体积和平均孔径均减小, 比表面积增大; 随着 PEG 的增加, 样品比表面积、孔体积、平均孔径均出现先增大后减小的规律。

**关键词**  $ZrO_2$  气凝胶, 环氧丙烷, 无机盐, 超临界干燥

## Preparation of Monolithic $ZrO_2$ Aerogels Using Inorganic Salt Precursor

Li Xiaolei Feng Wanping Ji Huiming Sun Xiaohong Jiao Yuna

(Key Laboratory of Advanced Ceramics and Machining Technology of Ministry of Education,  
School of Materials Science and Engineering of Tianjin University, Tianjin 300072)

**Abstract** Monolithic  $ZrO_2$  aerogels with good strength performance and homogeneous network structure were prepared through sol-gel technology with  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  as precursor. Acetic acid (HAC) was added to the system to control the process of sol-gel, polyethylene glycol 600 (PEG) and formamide (FA) were supplied to make the gel network more homogeneous, propylene epoxide (PO) was added to promote hydrolysis and polycondensation progress, and then monolithic  $ZrO_2$  aerogels were obtained after being dried by high temperature supercritical fluid drying method (HTSCFD). Mechanism of  $ZrO_2$  aerogels preparation was discussed in this paper, and the effects of FA and PEG on the structure and morphology of the samples were also investigated. The microstructure and properties of the samples were characterized by SEM, BET and other analytic methods. The results showed that the pore volume and average pore size decreased, the specific surface area increased with the increasing of FA; pore volume, specific surface area and average pore size increased first, and then decreased after with the increasing of PEG.

**Key words**  $ZrO_2$  aerogel, Propylene epoxide, Inorganic salt, HTSCFD

### 0 引言

气凝胶材料因其具有高孔隙率、高比表面积、高吸附性、低密度、低热导率等特性在高效隔热材料、催化剂及催化剂载体、超级电容器的电极材料<sup>[1-3]</sup>等领域有广阔的应用前景。 $ZrO_2$ 气凝胶除具有气凝胶的一般特性外, 还具备  $ZrO_2$  所特有的一些性质:  $ZrO_2$  同时具有酸性和碱性催化中心, 也兼具氧化性和还原性<sup>[4-5]</sup>, 这使得它在催化剂领域具有很大的应用价值; 另外  $ZrO_2$  也具强的耐腐蚀和耐超高温性能, 这些结构和性能上的突出优点, 使得  $ZrO_2$  气凝胶的研究工作成为近些年科学工作者的一个焦点。目前制备  $ZrO_2$  气凝胶的方法主要有醇水加热法<sup>[6]</sup>、电解法<sup>[7]</sup>、直接溶胶凝胶法<sup>[8]</sup> 和环氧丙烷法<sup>[9]</sup> 等。但是大多数研究都以  $ZrO_2$  气凝胶

作为催化剂或催化剂载体为应用目的, 制备的样品多为粉体, 以高温隔热材料为应用背景的块体  $ZrO_2$  气凝胶的制备工艺研究很少。而且在制备高性能  $ZrO_2$  气凝胶研究中, 大多以锆醇盐为前驱体。锆醇盐价格昂贵, 且对人体有害, 以无机盐为原料制备高性能  $ZrO_2$  气凝胶是今后研究工作发展的重要方向。环氧丙烷法是以无机盐为原料制备块体气凝胶的有效方法, 自 Gash<sup>[10]</sup> 2001 年第一次提出以来, 已经应用该方法成功制备了多种块体氧化物气凝胶。本文采用环氧丙烷法, 以  $ZrOCl_2$  为原料, 制备出具有一定强度的完整块体  $ZrO_2$  气凝胶。

### 1 实验

#### 1.1 块体 $ZrO_2$ 气凝胶制备

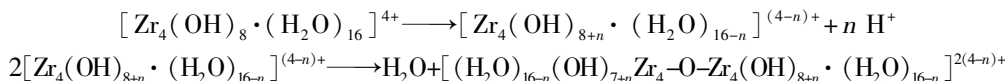
收稿日期: 2012-08-28

作者简介: 李晓雷, 1969 年出生, 博士, 副教授, 主要从事功能陶瓷材料研究。E-mail: lxlei@tju.edu.cn

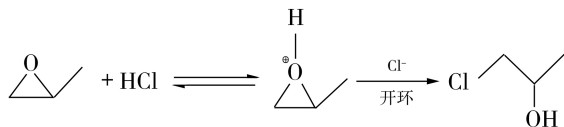
选用  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  为锆源,采用环氧丙烷(PO)法制备  $ZrO_2$  气凝胶。选用乙酸为凝胶缓冲剂和螯合剂,聚乙二醇 600(PEG)为分散剂,甲酰胺(FA)为干燥控制剂。所用试剂均为分析纯。以醇-水比为 4 的混合溶液为溶剂,配制浓度为 0.3 mol/L 的  $ZrOCl_2$  溶液,在溶液中滴加 60% (与  $ZrOCl_2$  的质量比)乙酸作为凝胶缓冲剂,分别滴加一定量 PEG 和 FA,再按照 PO:Zr=3:1 逐滴滴加环氧丙烷,搅拌均匀后将溶液倒入聚四氟乙烯(PTFE)模具中凝胶,待凝胶脱模后用乙醇浸泡凝胶,置于烘箱中进行凝胶老化,老化制度为:30℃×24 h,45℃×24 h,60℃×24 h。老化后再用乙醇置换 3 次×12 h,替换出凝胶网络中残余的水。最后以乙醇( $T_c=243^\circ C, p_c=6.3 MPa$ )为介质进行高温超临界干燥即可得  $ZrO_2$  气凝胶。

## 1.2 样品微观表征

采用 Hitachi, S-4800 型场发射扫描电子显微镜



环氧丙烷作为一种质子捕获剂,可在体系中发生缓慢的、不可逆的开环反应,消耗体系中水解产生的  $H^+$ ,促进水合锆离子的水解和缩聚反应,从而实现溶胶-凝胶化过程。环氧丙烷的开环反应如下所示:



实验中,不添加乙酸时,滴加环氧丙烷过程中容易出现沉淀粒子,很难制得均匀的  $ZrO_2$  溶胶,通过添加 60% (与  $ZrOCl_2$  质量比)乙酸做为螯合剂,可以有效减缓溶胶-凝胶反应速率,避免沉淀粒子出现,制得均匀的溶胶;未添加 PEG 和 FA 的样品在超临界干燥过程中收缩很大,开裂严重,很难得到完整气凝胶块体,且凝胶网络致密、不均匀,通过添加 PEG 做分散剂、FA 做干燥控制剂可以使凝胶粒子和孔结构更加均匀,有效减缓老化和干燥过程中由于受力不均引起的开裂和

观察  $ZrO_2$  气凝胶样品表面形貌;采用美国康塔公司 NOVA 2200e 型比表面积分析仪来分析样品的比表面积、孔体积、平均孔径和孔径分布,其中比表面积计算采用 BET 法,孔径分布采用 BJH 模型进行分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $ZrO_2$ 块体气凝胶的制备原理

以环氧丙烷为凝胶促进剂制备以 -Zr-O-Zr- 无机网络为结构的  $ZrO_2$  块体气凝胶,其基本原理如下: $ZrOCl_2$  溶解于醇水溶液中主要以  $[Zr_4(OH)_8 \cdot (H_2O)_{16}]^{4+}$  四聚体的形式存在,在每个四聚体中,4 个 Zr 原子按正方形排列,每个 Zr 原子与 4 个 OH 桥基团和 4 个  $H_2O$  形成同等配位。四聚体通过脱质子化作用从配位水中释放氢离子,实现多级水解作用,再通过四聚体水解产物之间的缩聚反应,最终形成 -Zr-O-Zr- 的网络结构。水合锆离子的水解和缩聚反应大致可概括为如下反应:

收缩现象,制得收缩较小的完整气凝胶块体。

### 2.2 FA 含量对 $ZrO_2$ 气凝胶结构和性能的影响

FA 作为一种干燥控制剂,可以有效调节凝胶孔洞的结构,影响孔结构的均匀性,从而对样品的微观结构产生很大影响。这主要是因为一方面 FA 可以调控干燥过程中溶剂的蒸发速率,从而使各方向的毛细管收缩应力尽可能均衡,有效避免因受力不均引起的龟裂,使微孔和中孔较为均匀。另一方面,由于 FA 是一种极性很强的分子,由于 N、H、O 等原子的存在,FA 可以作为氢键的施主及受体,通过与溶胶颗粒表面的 -OH 的氢键作用,覆盖在溶胶颗粒表面,起到了空间屏蔽作用,从而抑制溶胶颗粒的进一步聚集,形成比较均匀的网络结构<sup>[11-13]</sup>。本文采用 FA 与锆的摩尔比分别为 0.5、0.8、1 三个配比制备  $ZrO_2$  气凝胶样品,分别记为 0.5FA、0.8FA、1FA,其表面形貌图见图 1。

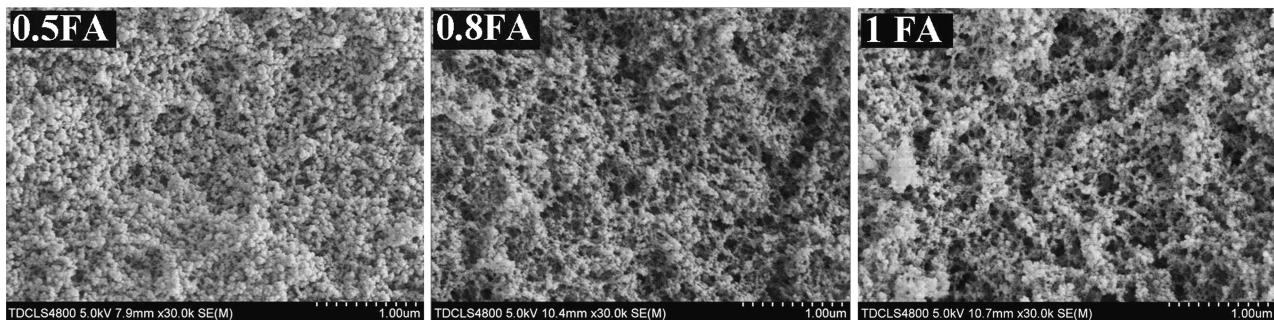


图 1 不同量 FA  $ZrO_2$  气凝胶样品微观形貌图

Fig. 1 SEM micrographs of  $ZrO_2$  aerogels with different FA

由图 1 可见,0.5FA 样品结构比较均匀,孔径较小,颗粒较大。随着 FA 量的增多,样品的结构变得

疏松,大孔的数量明显增多,颗粒粒径变小,出现小颗粒团聚现象,这主要是因为 FA 溶解于水中,可水解放出  $\text{NH}_3$ , 与溶液中的  $\text{H}^+$  结合,从而加快了水解作用的进程,而对缩聚反应速率影响不大,由于 FA 与水作用较为迅速,加入量增多,水解产生的小胶体颗粒数量增多,小胶粒间的碰撞几率增大,容易聚集在一起形成团聚结构,这种团聚体再通过缩聚作用聚集在一起形成具有大孔结构的不均匀凝胶网络。

图 2 和图 3 分别是该组样品的  $\text{N}_2$  吸-脱附曲线和 BJH 孔径分布曲线。由图 2 可以看出,根据 IUPAC 吸附等温线分类,该曲线属于第 IV 类等温线, H1 型滞后环,滞后环面积宽大,吸-脱附曲线笔直,说明样品具有介孔结构。从图 3 孔径分布曲线也可以看出样品的孔径主要分布在 5 ~ 45 nm,说明具有介孔结构,而 SEM 图片观察到的 0.8FA 和 1FA 样品中的大孔结构采用  $\text{N}_2$  吸-脱附法无法表征。另外从孔径分布曲线可以看到 0.5FA 样品的孔径分布曲线较窄,说明孔径分布单一均匀,主要集中在 10 nm 左右,而 0.8FA 和 1FA 样品的孔径分布曲线呈双峰分布,说明孔径分布不是很均匀,这与 SEM 的结果相一致。

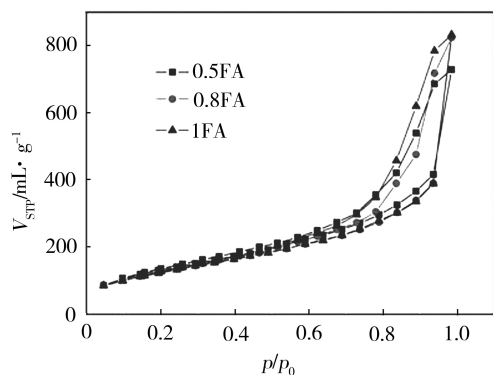


图 2 不同量 FA 样品吸-脱附曲线

Fig. 2  $\text{N}_2$  adsorption-desorption isotherms of samples with different FA

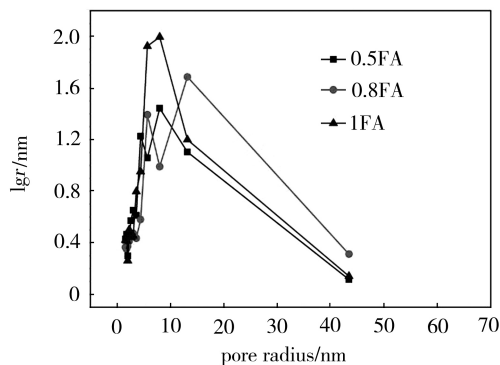


图 3 不同量 FA 样品孔径分布曲线

Fig. 3 Pore size distribution of samples with different FA

表 1 是不同 FA 样品的比表面积、孔体积和平均孔径的对比。可以看出随着 FA 量的增多比表面积增大,孔体积和平均孔径均减小。随着 FA 量的增加,水解作用进程加快,样品的凝胶时间缩短,结合 SEM 分析结果可知,凝胶孔结构不均匀,存在大量大孔,介孔相对减少,而采用 BET 方法只能对 2 ~ 50 nm 的介孔进行表征,对大孔不能测量,所以 FA 量增大时,孔体积和平均孔径均会减小。而比表面积增大主要是因为比表面积与样品颗粒的尺寸存在反比例关系,FA 增多,颗粒尺寸减小,所以比表面积有所增大。

表 1 不同量 FA 样品 BET 数据对比

Tab. 1 BET data of samples with different FA

样品	FA/Zr (摩尔比)	$S_{\text{BET}}$ / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$V$ / $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$	$r$ /nm
1 <sup>#</sup>	0.5	463.7	1.289	5.697
2 <sup>#</sup>	0.8	466.3	1.275	5.689
3 <sup>#</sup>	1	487.4	1.128	4.397

### 2.3 PEG 量对 $\text{ZrO}_2$ 气凝胶结构性能的影响

图 4 是分别添加 0.2、0.5 和 1PEG 样品的微观形貌图。

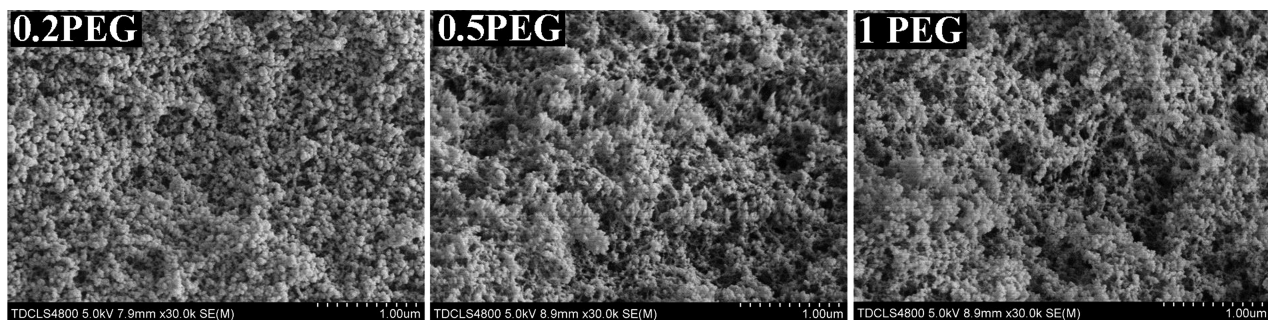


图 4 不同量 PEG 样品微观形貌图

Fig. 4 SEM micrographs of  $\text{ZrO}_2$  aerogels with different PEG

从图 4 中可以看出 0.2PEG 样品的颗粒较大,结构比较均匀,而 0.5PEG 和 1PEG 样品中存在团聚现象,孔径较大,颗粒尺寸相对较小。PEG 表面具有醚基和羟基两种亲水基团,而无憎水基团,能很好地溶解在水中,并吸附在被分散粒子表面,形成一个大的

亲水膜,起到空间位阻效应,使前驱体得到很好的分散。加入适量 PEG 可以使  $\text{ZrO}_2$  胶体粒子分散均匀,有利于形成均一的凝胶网络结构,而进一步增大 PEG 量,由于空间位阻效应增强,形成的胶粒粒径减小,粒子间的化学吸附作用减弱,但物理吸附作用反

而增强,当粒子粒径减小到一定值时,物理吸附作用处于主导地位时,容易形成大的团聚粒子,从而使凝胶结构不均匀。

图5和图6分别是添加不同量PEG样品的吸-脱附曲线和孔径分布曲线。结合两图可知样品孔径主要集中在2~40 nm,具有介孔结构。其中0.2PEG和0.5PEG样品孔径分布比较均匀,1PEG样品孔径分布曲线具有双峰结构,这与SEM测试结果相一致。表2是不同PEG样品BET分析数据。可以看出,增大PEG添加量,样品比表面积、孔体积、平均孔径均出现先增大后减小的规律。

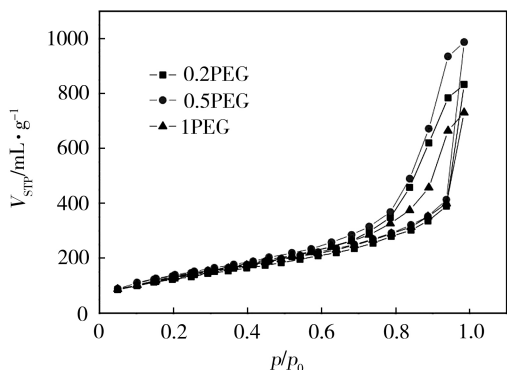


图5 不同量PEG样品吸-脱附曲线

Fig. 5 N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms of samples with different PEG

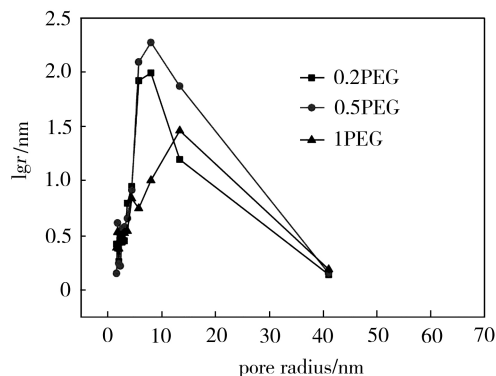


图6 不同量PEG样品孔径分布曲线

Fig. 6 Pore size distribution of samples with different PEG

表2 不同量PEG样品BET数据对比

Tab. 2 BET data of samples with different PEG

样品	FA/Zr (摩尔比)	S <sub>BET</sub> /m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup>	V /mL · g <sup>-1</sup>	r /nm
1 <sup>#</sup>	0.2	463.7	1.289	5.697
2 <sup>#</sup>	0.5	501.8	1.527	5.740
3 <sup>#</sup>	1	497.6	1.13	1.751

### 3 结论

以锆无机盐为原料,采用环氧丙烷为凝胶促进剂研究了块体ZrO<sub>2</sub>气凝胶的制备工艺,通过在前驱体溶液中添加调控水解-缩聚速率、溶胶粒子分布及凝胶网络结构的化学添加剂调控气凝胶网络结构的均匀性,并探讨了FA、PEG量对气凝胶结构和性能的影响。

结果发现:当其他量固定,添加0.5FA时,制备的气凝胶网络结构比较均匀,当添加0.8FA和1FA时,会出现小的团聚体,并在网络中存在大孔结构,并且随着FA量的增加,样品比表面积增大,孔体积和平均孔径均减小;当其他量固定,添加0.2PEG时,凝胶粒子分散好,凝胶网络结构比较均匀,孔径分布集中,增大PEG添加量,样品比表面积、孔体积、平均孔径均出现先增大后减小的规律。

### 参考文献

- [1] Hostler S R, Abramson A R, Gawryla M D, et al. Thermal conductivity of a clay-based aerogel [J]. J. Heat Mass Transfer, 2009, 52:665-669
- [2] Bedilo A F, Klabunde K J. Synthesis of high surface area zirconia aerogels using high temperature supercritical drying [J]. Nano Structured Materials, 1997(8):119-135
- [3] Gerlach R, KrauB O, Fricke J, et al. Modified SiO<sub>2</sub> aerogels as acoustic impedance matching layers in ultrasonic devices [J]. J. Non-Cryst. Solids, 1992, 145:227-232
- [4] Truschke A, Deutsch J, Muller D, et al. Nature of surface deposits on sulfated zirconia used as catalyst in the benzoylation of anisole [J]. Catalysis Letters, 2002, 83:271-279
- [5] Jong Rack Sohn, Sam Gon Ryu. Surface characterization of chromium oxide-zirconia catalyst [J]. Langmuir, 1993, 9:126-131
- [6] 白利红,马宏勋,高春光,等.醇-水溶液加热法制备ZrO<sub>2</sub>气凝胶的研究[J].分子催化,2006,20:539-544
- [7] Zhao Zhongqiang, Chen Dairong, Jiao Xiuling. Zirconia aerogels with high surface area derived from sols prepared by electrolyzing zirconium oxychloride solution: comparison of aerogels prepared by freeze-drying and supercritical CO<sub>2</sub> (1) extraction [J]. J. Phys. Chem. C, 2007, 111:18738-18743
- [8] Sui Ruohong, Rizkalla A S, Charpentier PA. Direct synthesis of zirconia aerogel nanoarchitecture in supercritical CO<sub>2</sub> [J]. Langmuir, 2006, 22:4390-4396
- [9] 郭兴忠,颜立清,杨辉,等.添加环氧丙烷法常压干燥制备ZrO<sub>2</sub>气凝胶[J].物理化学学报,2011,27:2478-2484
- [10] Gash A E, Tillotson T M, Sstcher Jr J H. New sol-gel synthetic route to transition and main-group metal oxide aerogels using inorganic salt precursors [J]. J. Non-Cryst. Solids, 2001, 285:22-28
- [11] Orcel G, Hench L. Effect of formamide additive on the chemistry of silica Sol-Gels [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1986, 79:177-194
- [12] Gerard Orcel, Larry Hench. Effect of formamide additive on the chemistry of silica sol-gels I: NMR of silica hydrolysis [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1986, 79:177-194
- [13] Gerard Orcel, Hench L L. Effect of formamide additive on the chemistry of silica sol-gels II: gel structure [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1988, 105:223-231

(编辑 李洪泉)