

# SiO<sub>2</sub>气凝胶制备条件正交优化设计及其热物性

姚先周 胡子君 房景臣 孙陈诚 张宏波

(航天材料及工艺研究所先进功能复合材料技术国防科技重点实验室,北京 100076)

**文 摘** 利用溶胶-凝胶酸碱两步催化法和超临界干燥法制备了 SiO<sub>2</sub>气凝胶。反应物的配比是影响 SiO<sub>2</sub>气凝胶制备最主要的因素。为了得到热导率最小、密度最小的 SiO<sub>2</sub>气凝胶,本文设计了一个4因素、3水平的正交实验确定去离子水、无水乙醇、HCl 和氨水等反应物与正硅酸乙酯(TEOS)的摩尔比。同时为了保证所有实验均能在相同条件下发生,确定了其他实验参数。结果表明:SiO<sub>2</sub>气凝胶制备的最优反应摩尔配比为 TEOS:去离子水:无水乙醇:HCl:NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O = 1:4.5:10:0.0005:0.0018。这将为进一步探讨 SiO<sub>2</sub>气凝胶制备工艺优化和热物性设计提供参考依据。

**关键词** SiO<sub>2</sub>气凝胶,正交优化,反应配比,热导率

## Orthogonal Optimization of Reactive Mixture Ratio and Thermal Conductivity of Silica Aerogels

Yao Xianzhou Hu Zijun Fang Jingchen Sun Chencheng Zhang Hongbo

(National Key Laboratory of Advanced Functional Composite Materials Technology,  
Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

**Abstract** Two-step acid-base catalyzed silica aerogels were prepared through sol-gel and supercritical drying. Various additive components were main factors which influenced the preparation of silica aerogels. The four-factor and three-level orthogonal test was designed to investigate the effect of the molar ratio of water, alcohol, hydrochloric acid and ammonia for obtaining silica aerogels of minimal density and thermal conductivity. In order to ensure every experiment to be conducted under the same process conditions, the other process parameters were also confirmed. The result showed that the optimal mixture molar ratio of TEOS, H<sub>2</sub>O, alcohol, hydrochloric acid and ammonia was 1:4.5:10:0.0005:0.0018. It provides guidance for further investigating the optimization of the preparation technology of silica aerogels and the designing of the thermal properties.

**Key words** Silica aerogels, Orthogonal optimization, Reactive mixture ratio, Thermal conductivity

### 0 引言

气凝胶是一种结构可控的纳米多孔轻质材料,其孔隙率可以高达 80%~99.8%,而比表面积为 800~1 000 m<sup>2</sup>/g,密度可低至 2 mg/cm<sup>3</sup>,其典型孔洞尺寸为 1~100 nm,固态网络结构单元尺寸为 1~20 nm<sup>[1]</sup>。由于其纳米多孔网络结构具有极低的固态和气态热传导,添加红外遮光剂后可有效阻隔高温红外热辐射,使其在常温、常压下的总热导率低至 12 mW/(m·K),是目前固体材料中热导率最低的一种材料<sup>[2]</sup>。从 1975 年至今,仅被 SCI 收录的文献就有 1000 多篇,而美国第 250 期《科学》杂志更是将其列为 20 世纪 90 年代十大热门技术之一<sup>[3]</sup>。

作为一种结构可控材料,气凝胶的纳米孔和固体网络和制备过程中的参数密切相关,但是在制备气凝胶过程中涉及到的参数变量很多,造成实验次数过多,加大了理论上分析各参数对结构影响的复杂性。鉴于此,本文采用了正交实验法对 SiO<sub>2</sub>气凝胶的反应配比及其热物性进行了研究。

### 1 实验

#### 1.1 实验过程

采用酸碱两步催化法和超临界干燥法制备 SiO<sub>2</sub>气凝胶。第一步把正硅酸乙酯(TEOS)、无水乙醇、去离子水和一定配比的盐酸乙醇溶液按不同摩尔比加入到反应容器中,并进行充分的搅拌,当反应液体搅

收稿日期:2008-09-20

作者简介:姚先周,1979 年出生,硕士研究生,主要从事隔热材料的研究。E-mail:yaoxianzhou@263.sina.com

拌至均匀透明时放入 55℃ 的恒温水浴中,若干小时(酸性条件下的水解时间)后,取出冷却至室温;第二步补充一定量的无水乙醇、去离子水,加入氨水乙醇溶液,搅拌若干分钟后倒入定制的模具中,均匀铺放少量无机纤维,室温下密封凝胶。醇凝胶采用体积分数为 70% TEOS 的无水乙醇溶液室温老化 24 h,再用无水乙醇多次浸泡清洗胶体后,放入超临界干燥釜中,以无水乙醇为临界介质干燥得到块状的 SiO<sub>2</sub> 气凝胶制品。

### 1.2 参数的确定

影响气凝胶制品纳米孔结构和热物理性能的因素很多,但最主要的是制备过程中反应物的配比量。为了减少实验的工作量,同时在保证实验时不能受其他次因素的影响和液体能够凝胶的前提下,首先需要确定其他次因素,主要包括:第一步去离子水的加入量、水解温度和时间、老化方式及时间以及超临界干燥制度等。

#### 1.2.1 第一步去离子水的加入量

在满足互溶和更好控制水解反应进度的条件下,第一步去离子水的加入量按摩尔比 H<sub>2</sub>O: TEOS = 1.5 的亚化学反应计量比加入。

#### 1.2.2 水解温度和时间

水解温度对能否凝胶及凝胶时间有着很大的影响,温度升高加大了分子间的碰撞频率,加快了反应速度,但温度过高容易造成反应液体中的蒸发,通过实验确定水解温度为 55℃。同时考虑到第一步水和 HCl 的浓度较低的情况下,过短的水解时间不能凝胶,过长的水解时间又会导致第二步加入氨水催化剂时分布不均匀,因此最终确定水解时间为 3.5 h。

#### 1.2.3 老化方式及时间

老化时间指凝胶发生到干燥前的那一段时间,老化时间的长短直接影响到醇凝胶的硬度和强度。老化时,醇凝胶体内继续进行着低聚物的水解、缩聚反应,固体网络逐渐扩大,胶体收缩变实。为较好控制胶体的体积收缩和硬度,先采用体积分数为 70% TEOS 的无水乙醇溶液老化 24 h,后用酒精浸泡数天并多次用无水乙醇置换残留在胶体内的少量水分。

#### 1.2.4 超临界干燥制度

老化后的醇凝胶均采用无水乙醇为临界介质进行超临界干燥,其关键的步骤如超临界状态下的保持时间、排气速度控制都保持一致。

### 1.3 密度计算

样品加工成规则形状,通过称重和测量体积进行计算。

### 1.4 热导率测试分析

采用 hot disk 装置,瞬态平面热源法进行样品的热导率测试。

## 2 反应配比的正交优化

选择正交表为 L<sub>9</sub>(3<sup>4</sup>)<sup>[4]</sup>,为 4 因素 3 水平的 9 次实验,选择的因素和水平数据如表 1 所示。

表 1 因素和水平的具体数据<sup>1)</sup>

Tab. 1 Data of factor and level

水平	4 因素			
	水: TEOS	乙醇: TEOS	HCl: TEOS	氨水: TEOS
1	3.5	6	0.0005	0.0030
2	4.0	8	0.0010	0.0018
3	4.5	10	0.0015	0.0024

注:1)数据为摩尔比。

根据表 1 所列的因素和水平设计 L<sub>9</sub>(3<sup>4</sup>) 正交表,并按照正交表的配比进行 9 次实验,实验配比方案、密度及热导率测试结果如表 2 所示。

表 2 L<sub>9</sub>(3<sup>4</sup>) 正交实验设计及实验结果<sup>1)</sup>

Tab. 2 Design of L<sub>9</sub>(3<sup>4</sup>) orthogonal optimization and experiment result

实 验	4 因素				密度/ g·cm <sup>-3</sup>	热导率/ W·(m·K) <sup>-1</sup>
	水: TEOS	乙醇: TEOS	HCl: TEOS	氨水: TEOS		
1 <sup>#</sup>	1(3.5)	1(6)	1(0.0005)	1(0.0030)	0.1859	0.039
2 <sup>#</sup>	1(3.5)	2(8)	2(0.0010)	2(0.0018)	0.1813	0.034
3 <sup>#</sup>	1(3.5)	3(10)	3(0.0015)	3(0.0024)	0.1778	0.039
4 <sup>#</sup>	2(4.0)	1(6)	2(0.0010)	3(0.0024)	0.2026	0.036
5 <sup>#</sup>	2(4.0)	2(8)	3(0.0015)	1(0.0030)	0.1858	0.038
6 <sup>#</sup>	2(4.0)	3(10)	1(0.0005)	2(0.0018)	0.165	0.032
7 <sup>#</sup>	3(4.5)	1(6)	3(0.0015)	2(0.0018)	0.1733	0.037
8 <sup>#</sup>	3(4.5)	2(8)	1(0.0005)	3(0.0024)	0.1667	0.030
9 <sup>#</sup>	3(4.5)	3(10)	2(0.0010)	1(0.0030)	0.1543	0.031
均值 1	0.037	0.037	0.034	0.036		
均值 2	0.035	0.034	0.034	0.034		
均值 3	0.033	0.034	0.038	0.035		
极差	0.004	0.003	0.004	0.002		

注:1)数据均值 1 为水平 1 的三次测量结果的平均值,均值 2 为水平 2 的三次测量结果的平均值,均值 3 为水平 3 的三次测量结果的平均值,极差为均值中的最大差值。

从表 2 中的极差大小可知,极差较大者对材料热导率影响较大,可见其影响由大到小的顺序依次为:水: TEOS、HCl: TEOS、乙醇: TEOS 和氨水: TEOS;同时可以看出配方 8<sup>#</sup> 的热导率最低,同时密度也很小。但还不能确定这一方案为 4 个因素最好的水平搭配,可通过表 2 的均值大小确定各因素选取何种水平,直观起见,以各因素的水平为横坐标,热导率的测试结果值为纵坐标描绘出简单的关系图,如图 1 所示。

从表 2 的计算结果和图 1 可以看出:

(1) 当水: TEOS = 1: 4.5 时,密度最低,且热导率最小;

(2) 当乙醇: TEOS = 1: 8 或 1: 10 时,热导率较低,但摩尔比为 1: 8 时,气凝胶材料的密度相对摩尔比为 1: 10 时要高;

(3) 当 HCl: TEOS = 1: 0.000 5 和 1: 0.001 0 时,热导率较低,且摩尔比为 1: 0.000 5 时,材料总体密

度较低;

(4)当氨水:TEOS = 1:0.001 8 时,材料的热导率和密度都较低。

通过以上分析可以确定最优的气凝胶反应配比为 TEOS : 去离子水 : 无水乙醇 : HCl : 氨水 = 1 : 4.5 : 10 : 0.000 5 : 0.001 8。这和9 次实验中的热导率效果较好的 6#、8#、9# 实验的配方相差不大。

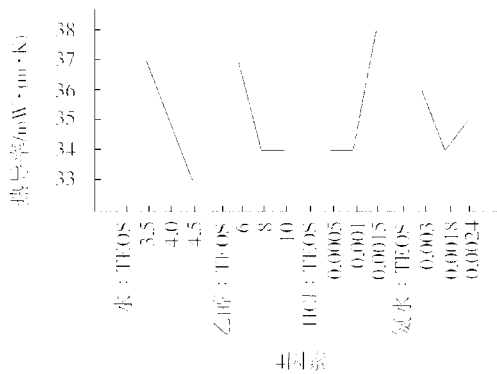


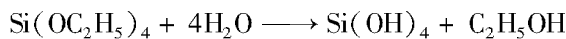
图1 因素和热导率测试结果关系

Fig. 1 Relation between factor and thermal conductivity

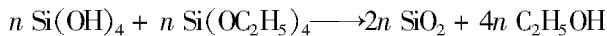
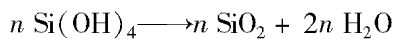
### 3 结果分析

通过正硅酸乙酯为硅源制备得到 SiO<sub>2</sub> 气凝胶, 其水解和缩聚的反应方程式如下<sup>[5]</sup>:

水解



缩聚



从以上反应可以看出,水与正硅酸乙酯的摩尔比至少为 2,随着水的用量增加,水解反应进行得越完全,凝胶体系收缩相对较大,但网络结构较为密实稳定,因此凝胶体不会出现较大的裂纹。但用水量不能过大,否则会加长凝胶时间,同时还会由于毛细张力和分离张力的变大使得凝胶体在老化和干燥时产生收缩或开裂。

无水乙醇能提高去离子水与正硅酸乙酯的互溶性,不参加水解和缩聚反应,但由于其在凝胶网络中占据一定体积,从而起到调节密度的作用,同时通过改变无水乙醇的用量还可以起到调节孔洞大小的作用,这是因为超临界干燥时当干燥温度达到临界点后,液体总是先从较大的孔中向外蒸发,大孔中的张力得到缓和,而小孔的张力仍然存在,从而使小孔大幅度收缩,引起开裂。因此,调节乙醇的用量可以增加孔径,减少毛细张力;同时孔径的增加还可使渗透率增加,减少在干燥过程中的干燥应力。

pH 值对反应的进度和速率有着直接的影响,决

定着气凝胶最终的纳米尺度上的孔结构和孔径分布,甚至导致不凝胶或开裂,从而影响材料的热导率。研究发现<sup>[6]</sup>,酸性条件下有利于水解反应,形成多分支的弱交联聚合物状凝胶,但缩聚反应较慢,凝胶时间比较长。碱性条件下水解反应速度小于缩聚反应,形成相对致密的胶质颗粒构成的网络,但缩聚反应速度较快,碱性过强,反应液体容易出现浑浊,对凝胶的固体网络和孔洞的形成不利。当 pH 值大于 8.5 时,缩聚形成的硅氧键重新溶解。因此采取弱酸水解和弱碱缩聚的两步制备方法,尽管酸碱的加入量不是很大,但还是存在相对过多或过少的问题,水解时间充分的情况下,加入相对过量的盐酸不利于凝胶的形成或导致最后气凝胶气孔分布不匀,相对过多的氨水加入量导致凝胶速度较快,胶体容易出现气泡或微裂纹,从而大大提高了材料的气态热传导。因此合理安排盐酸和氨水的加入量对气凝胶网络结构的控制,进而得到热导率较好的块状制品至关重要。

### 4 结论

(1)分析了 SiO<sub>2</sub> 气凝胶制备过程中第一步去离子水的加入量、水解温度和时间、老化方式及时间以及超临界干燥制度等因素对合成和制备的影响。

(2)对 SiO<sub>2</sub> 气凝胶制备主要反应物的配比进行 4 因素、3 水平的正交优化分析,结合表观密度,确定了热导率效果最佳的反应配比为 TEOS: 去离子水: 无水乙醇: HCl: 氨水 = 1: 4.5: 10: 0.000 5: 0.001 8。这和 9 次实验中的热导率效果较好的 6#、8#、9# 实验的配方相差不大。

(3)影响热导率的顺序为去离子水、乙醇、盐酸和氨水。研究发现,在所选水平范围内,水比量越高,热导率越低;乙醇比量越高,热导率越低,在比量为 8 时出现平台;盐酸和氨水的比量选择较小值时,热导率较低。

### 参考文献

- 1 姚连增,陈志强,李小毛等. SiO<sub>2</sub> 气凝胶的制备与表征. 硅酸盐学报,1998; 26(3):319
- 2 Lu X, Arduini-schurter M C, kuhn J et al. Thermal transport in organic and opacified silica monolithic aerogels. J. Non-Crystalline Solids,1992;186:415 ~ 417
- 3 王寅生. 纳米孔超级绝热材料基础研究. 北京科技大学硕士学位论文,2003
- 4 韩於羹. 应用数理统计. 北京:北京航空航天大学出版社,2006:246 ~ 260
- 5 倪文,张大陆. SiO<sub>2</sub> 气凝胶制备过程中缩裂问题的研究. 河南化工,2005;22(1):10
- 6 沈军,王钰,吴翔等. 硅气凝胶的结构控制研究. 材料科学与工艺,1994;(12):87 ~ 92

(编辑 李洪泉)