

SiO₂ - C复合气凝胶的制备及其结构

叶 丽 陈于蓝 韩伟健 冀志宏 赵 彤

(中国科学院化学研究所,北京 100190)

文 摘 以间苯二酚 (R) 和甲醛 (F) 为碳源,以 3-胺丙基三乙氧基硅烷 (APTES) 为硅源,一步溶胶-凝胶法简单快捷地合成了 SiO₂ - RF复合气凝胶,高温碳化后得到 SiO₂ - C复合气凝胶,并用扫描电镜、比表面积分析仪对所得样品的结构进行了研究,并讨论了不同投料比对气凝胶结构的影响。结果表明碳化前,投料比 APTES/R = 1时,所得气凝胶具有最大的比表面积 ($S_{\text{BET}} = 606.1 \text{ m}^2/\text{g}$),碳化后,由于体积收缩和酚醛热解产生新孔隙双重因素的影响,投料比 APTES/R = 1/2时样品的比表面积达到最大 ($S_{\text{BET}} = 704.2 \text{ m}^2/\text{g}$)。

关键词 SiO₂, 酚醛, 复合气凝胶

Preparation and Structural Investigation of SiO₂ - C Composite Aerogel

Ye Li Chen Yulan Han Weijian Ji Zhihong Zhao Tong

(Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190)

Abstract SiO₂ - RF composite aerogels were prepared by one-step sol-gel method by using resorcinol (R), formaldehyde (F) and 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) as starting materials. After carbonization, SiO₂ - C composite aerogels were obtained. The structure of the aerogels was characterized by scanning electron microscopy and nitrogen adsorption/desorption analysis. The structure of SiO₂ - RF and SiO₂ - C composite aerogels are strongly dependent on the APTES/R molar ratio. When APTES/R = 1, SiO₂ - RF composite aerogel has the highest specific surface area S_{BET} ($606.1 \text{ m}^2/\text{g}$). However, the highest specific surface area S_{BET} ($704.2 \text{ m}^2/\text{g}$) is obtained when APTES/R = 1/2 after carbonization for two reasons: volume shrinkage and new pores come into being.

Key words SiO₂, Resorcinol-formaldehyde, Composite aerogels

1 前言

气凝胶是一种新颖的轻质纳米多孔材料,具有独特的电学、热学、催化等性能,使其在军事、航天、环保、能源、医药等领域具有广阔的应用前景^[1~5]。气凝胶的热导率在室温常压空气中为 $2 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$,在真空中可达 $1 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。如此低的热导率及良好的热稳定性,使气凝胶被广泛应用于各种特殊的窗口隔热体系^[6~7]。

对于气凝胶的研究,较多的仍是对以间苯二酚-甲醛 (RF) 为原料的碳体系和以正硅酸乙酯 (TEOS) 为原料的硅体系。但是传统的这两大类气凝胶在制备及应用的过程中还具有一定的局限性,如:酚醛气

凝胶在制备过程中一般要以水做溶剂,在干燥前要经过一周左右的溶剂置换过程,非常耗时;硅气凝胶一般采用两步溶胶-凝胶法制备,过程繁琐,而且由于 SiO₂气凝胶的脆性及其在 $3 \sim 5 \mu\text{m}$ 区域具有红外热辐射使其热导率会随着温度的升高而迅速增大,从而限制了其广泛应用。

随着科学技术的发展,像碳气凝胶及硅气凝胶这些单一性质的材料已经不能满足人们的需要,复合化是材料发展的趋势。复合气凝胶如 Al₂O₃ - SiO₂、TiO₂ - SiO₂、ZrO₂ - TiO₂、K₂O - TiO₂ - P₂O₅ - SiO₂ 等^[8~11]都已引起人们的广泛关注,但是对 SiO₂ - C 复合气凝胶的制备及其结构研究仍然鲜有报道。杨

收稿日期: 2008 - 12 - 10

作者简介: 叶丽, 1982年出生, 博士研究生, 主要从事气凝胶材料的研究工作。 E-mail: yeli@iccas.ac.cn

http://www.yhclgy.com 宇航材料工艺 2009年 第6期

— 19 —

双喜等^[12]曾以间苯二酚和甲醛为碳源,以正硅酸乙酯为硅源制备了 SiO_2 -C 复合气凝胶,但是制备时凝胶时间较长,所制备的气凝胶硅含量较低(投料比 $\text{TEOS}/\text{RF} = 1/3$),比表面积较低,只有 $350 \text{ m}^2/\text{g}$ 左右。

本文以间苯二酚(R)和甲醛(F)为碳源,以 3-胺丙基三乙氧基硅烷(APTES)为硅源,以乙醇为溶剂,一步溶胶-凝胶法简单快捷地合成了 SiO_2 -RF 复合气凝胶,高温烧结后得到 SiO_2 -C 复合气凝胶。

2 实验

2.1 原料

3-胺丙基三乙氧基硅烷(APTES):工业品,北京盛世创奇科技有限公司。

间苯二酚(R):分析纯,广东汕头市西陇化工厂。

甲醛(F)水溶液:分析纯,质量分数 37%,广东汕头市西陇化工厂。

无水乙醇:分析纯,北京化工厂。

2.2 仪器设备

恒温磁力搅拌器:85-02型,上海司乐仪器有限公司。

超临界干燥设备为本实验室自组装。

高温管式炉:GSL1600X,郑州科晶电炉有限公司。

2.3 溶胶-凝胶法制备 SiO_2 -RF 复合醇凝胶

按一定的配比将 R、F、无水乙醇、APTES 混合均匀,搅拌下加入预定量的二次水,继续搅拌 5 min,把混合液加入到试管中,密封,50 °C 恒温放置 0.5~1.5 h,形成凝胶(倾斜 45°不流动),50 °C 老化一周得到 SiO_2 -RF 复合醇凝胶。投料时,摩尔比 $R:F = 1:2$, $\text{APTES}:\text{H}_2\text{O} = 1:2$ 保持不变,无水乙醇的加入量按理论气凝胶的密度 $\{d_{\text{theor}} = [m_{\text{SiO}_2} + m_R + m_F] / (V_{\text{APTES}} + V_F + V_{\text{H}_2\text{O}} + V_{\text{EOH}})\}$ 为 0.08 计算。当摩尔比 $\text{APTES}:\text{R} = x:y$ 时,所得气凝胶命名为: $x\text{Si}-y\text{RF}$ 。

2.4 超临界干燥

将老化后的醇凝胶连同一定量的乙醇放入高压釜中,先用液体 CO_2 ($t = 14$ °C, $p = 10 \text{ MPa}$) 浸泡以换出凝胶内的乙醇,然后加热使釜内的温度和压力都超过 CO_2 的超临界点 ($t_c = 31$ °C, $p_c = 7.29 \text{ MPa}$),保持 30 min,恒温泄压,至常压后降至室温,开釜取出即得到 SiO_2 -RF 复合气凝胶。

2.5 SiO_2 -C 复合气凝胶的制备

将干燥后的气凝胶放入管式炉中,通 N_2 吹扫 10 min 以排除出管内的空气,然后以 2 °C/min 升温至 800 °C,保温 2 h 后,自然降至室温,取出。碳化后气凝胶命名为: $x\text{Si}-y\text{C}$ 。

2.6 气凝胶的表征

扫描电镜:HIACHIS-4800型扫描电镜,样品表面喷金处理。

比表面分析仪:ASAP 2020;测试前 $x\text{Si}-y\text{RF}$ 样品于 80 °C 脱气 4 h, $x\text{Si}-y\text{C}$ 于 350 °C 脱气 4 h。

3 结果与讨论

3.1 原料的选择

为了研究不同硅源对凝胶过程的影响,本文采用了 TEOS 和 APTES 两种硅源制备复合气凝胶。结果发现以 TEOS 为硅源时,在制备过程中需加入催化剂混合体系才能缓慢凝胶,而且凝胶老化一周后还基本没有强度。相同条件下,以 APTES 为硅源,凝胶时间大大缩短。如表 1 所示,以 TEOS 为硅源,投料比 $\text{Si}/\text{R} = 1$,加入氨水做催化剂,在催化剂用量为 $\text{R}/\text{Cat} = 10$ 时,体系需 2 d 才能凝胶。而在保持其他参数一致的情况下,只改变硅源,不加任何催化剂,体系只需 1.5 h 即发生凝胶。以 APTES 为硅源的另一好处是:可以降低所得气凝胶的亲水性^[13]。

表 1 不同硅源对凝胶时间的影响

Tab 1 Effect of raw material on gel time

样品	硅源	投料比 (Si/R)	催化剂 (R/Cat)	凝胶 时间
1 [#]	TEOS	1	氨水(100)	7 d
2 [#]	TEOS	1	氨水(10)	2 d
Si-RF	APTES	1	-	1.5 h
3Si-RF	APTES	3	-	55 min
3Si-RF	APTES	2	-	1 h
Si-2RF	APTES	1/2	-	50 min
Si-3RF	APTES	1/3	-	40 min

由表 1 还可看出在 $\text{APTES}/\text{R} = 1$ 时,凝胶时间最长,而增加任何一种原料的用量凝胶时间都会变短。由此推测酚醛(RF)与 APTES 的凝胶具有相互催化作用,用量多的原料先在另一原料的催化下发生凝胶,而后另一原料再发生凝胶,与已有的凝胶形成互穿网络结构。

实验过程中,选用乙醇为溶剂,所得凝胶在干燥前无需进行溶剂置换,简化了工艺,大大缩短了制备时间。

3.2 复合气凝胶的基本形态与结构

外观上,所制备的 SiO_2 -RF 复合气凝胶为浅红褐色的轻质块体,有一定的强度,比纯的 RF 气凝胶硬,又不像纯的 SiO_2 气凝胶那样脆,受压易碎裂。由图 1(a) 可看出所得气凝胶具有连续的三维网络结构,次级粒子的尺寸在 10~20 nm 左右。800 °C 氮气

http://www.yhclgy.com 宇航材料工艺 2009年 第6期

下碳化之后,气凝胶变为黑色的轻质块体。由于 C 骨架也具有一定的支撑作用,碳化后所得块体的强度比纯的 SiO_2 好,由图 1(b)可看出,烧后气凝胶的孔洞尺寸变小,这是由于烧结过程中气凝胶发生了体积收缩所致。

将碳化后所得的 SiO_2 - C 气凝胶再在空气中 800 °C 烧 2 h,得到了白色 SiO_2 气凝胶,而且气凝胶仍然保持块体结构,并未发生碎裂。这说明了所制备的气凝胶是由 SiO_2 气凝胶和 C 气凝胶互穿网络组成的。

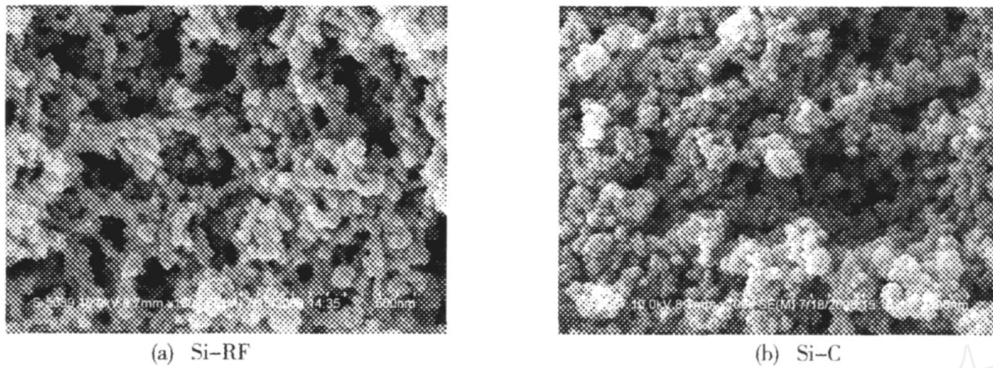


图 1 复合气凝胶 Si - RF和 Si - C的 SEM照片
Fig 1 SEM microphotographs of composite aerogel Si - RF and Si - C

3.3 APTES与 R的摩尔比对气凝胶结构的影响

不同投料比的气凝胶比表面积测试结果如表 2 所示。由表 2可知,当 APTES/R为 1时,复合气凝胶 SiO_2 - RF具有最高的 S_{BET} 和最大的 V_p ,而当 APTES/R逐渐增大或减小时,复合气凝胶 SiO_2 - RF的比表面积都逐渐减小,尤其是当 APTES/R大于 1时,这种下降的趋势更为明显。

和 V_p 有所增加,在表 3中表现为微孔对 S_{BET} 的贡献大大增加。由于在碳化过程中,RF含量越多生成的新孔隙也就越多,但是碳化收缩也趋于严重。此两种因素协同作用使 SiO_2 - C复合气凝胶的孔结构发生变化,最终使复合气凝胶 Si - 2C具有最大的 S_{BET} 为 $704.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 V_p 为 $1.08 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。

表 2 不同 APTES/R比对复合气凝胶 SiO_2 - RF性质的影响¹⁾

Tab 2 Properties of composite aerogels SiO_2 - RF with different APTES/R ratios

样品	APTES/R	$S_{\text{BET}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$S_{\text{mic}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_p / \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_{\text{mes}} / \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	D / nm
Si - 3RF	1/3	402.6	55.0	1.00	0.98	10
Si - 2RF	1/2	486.3	77.5	1.21	1.18	10
Si - RF	1/1	606.1	53.7	1.67	1.55	10
2Si - RF	2/1	241.8	35.4	0.79	0.78	13
3Si - RF	3/1	131.8	28.5	0.48	0.47	14

注: 1) S_{BET} 为比表面积; S_{mic} 为 t - plot微孔比表面积; V_p 为孔体积; V_{mes} 为直径在 1.7 ~ 300 nm 的孔的 BJH 吸附总体积; D 为平均孔径。

碳化后,复合气凝胶 SiO_2 - C性质如表 3所示。在碳化过程中,一方面气凝胶发生体积收缩,使其孔径变小,这表现为表 3中 V_{mes} 及 D 较表 2中有所下降。此因素将导致 S_{BET} 和 V_p 下降。另一方面由于 RF 在高温下碳化又生成了新的孔,从而使气凝胶的 S_{BET}

表 3 不同 APTES/R比对复合气凝胶 SiO_2 - C性质的影响

Tab 3 Properties of composite aerogels SiO_2 - C with different APTES/R ratios

样品	APTES/R	$S_{\text{BET}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$S_{\text{mic}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_p / \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_{\text{mes}} / \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	D / nm
Si - 3C	1/3	697.8	430.6	0.96	0.76	5.5
Si - 2C	1/2	704.2	456.1	1.08	0.87	6.0
Si - C	1/1	519.4	341.9	0.83	0.67	6.2
2Si - C	2/1	302.1	168.5	0.56	0.48	7.5
3Si - C	3/1	155.0	72.2	0.37	0.34	9.5

由图 2可看出,复合气凝胶 SiO_2 - RF和 SiO_2 - C的 N_2 吸附等温线均为 I 型,为典型的介孔结构特征。比较可知碳化后样品的吸附量均较烧结前有所减少,这主要是由于样品在碳化过程中发生收缩使 V_p 减少造成的。而且气凝胶 Si - 3C和 Si - 2C样品在相对压力接近 0时,吸附量都较大,这表明这两个样品内有大量的微孔存在,这些微孔主要是 RF在高温下热解产生的。

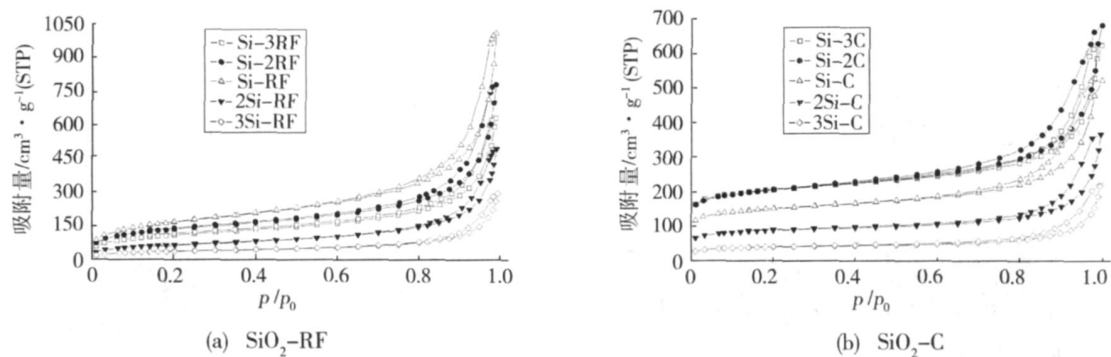


图 2 复合气凝胶的 N_2 吸附等温线

Fig 2 N_2 adsorption/desorption isotherms of composite aerogels

4 结论

以 R 和 F 为碳源,以 APTES 为硅源,以乙醇为溶剂,一步溶胶-凝胶法合成了 SiO_2 -RF 复合气凝胶,氮气下碳化得到 SiO_2 -C 复合气凝胶。此种制备方法凝胶时间短,无需溶剂置换,简单快捷。对所得气凝胶的结构进行研究表明,此气凝胶为两种气凝胶的互穿网络组成,且 APTES 与 R 的投料比对气凝胶的孔结构有较大的影响。碳化前,APTES/R = 1 时,复合气凝胶 SiO_2 -RF 具有最大的 S_{BET} 和 V_p ,碳化后受体积收缩和酚醛热解产生新孔隙双重因素的影响,投料比 APTES/R = 1/2 的样品的 S_{BET} 和 V_p 达到最大。此气凝胶有望在气体过滤材料,催化剂载体及隔热材料方面得到应用。

参考文献

- 1 高秀霞,张伟娜,任敏等. 硅气凝胶的研究进展. 长春理工大学学报, 2007; 30(1): 86
- 2 何方,赵红雨,赵海雷等. 气凝胶材料研究的新进展. 材料导报, 2007; 21(12): 41
- 3 刘继来,侯占忠,孙明辉. 气凝胶应用研究进展. 河北北方学院学报:自然科学版, 2007; 23(2): 20
- 4 Deng S G, Lin Y S. Sol-gel preparation and properties of Alumina adsorbents for gas separation. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1995; 41(3): 559
- 5 蒋亚娟,陈晓红,宋怀河. 碳气凝胶的制备及应用进展. 炭素技术, 2007; 26(1): 28

- 6 邓蔚,钱立军. 纳米孔硅质绝热材料. 宇航材料工艺, 2002; 32(1): 1

- 7 杨海龙,倪文,孙陈诚等. 硅酸钙复合纳米孔超级绝热板材的研制. 宇航材料工艺, 2006; 36(2): 18

- 8 Ismail A A, Ibrahim I A. Impact of supercritical drying and heat treatment on physical properties of titania/silica aerogel monolithic and its applications. *Appl. Catal. A: General*, 2008; 346(1-2): 200

- 9 Lucky R A, Chaptentier P A. A one-step approach to the synthesis of ZrO_2 modified TiO_2 Nanotubes in supercritical carbon dioxide. *Adv. Mater.*, 2008; 20(9): 1755

- 10 Lu S, Chun W, Yu J et al. Preparation and characterization of the mesoporous SiO_2 - TiO_2 /epoxy resin hybrid materials. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2008; 109(4): 2095

- 11 Li D, Zhang L, Yao X. Transparent K_2O - TiO_2 - P_2O_5 - SiO_2 monolithic gels and inorganic amorphous solids through incomplete hydrolysis. *J. Non-Cryst. Solids*, 2008; 354(15-16): 1774

- 12 杨双喜. SiO_2 -C 杂化气凝胶的制备及其结构研究. 北京化工大学硕士论文, 2003000329, 2006

- 13 Husing N, Schubert U, Misof K et al. Formation and structure of porous gel networks from $Si(OMe)_4$ in the presence of $A(CH_2)_nSi(OR)_3$ (A = functional group). *Chem. Mater.*, 1998; 10(10): 3024

(编辑 李洪泉)