

# SiO<sub>2</sub> 改性 ZrO<sub>2</sub> 气凝胶高温稳定性

李晓雷 王庆浦 季惠明 孙晓红 何健

(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<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O 为锆源,以环氧丙烷(PO)为凝胶促进剂制备 ZrO<sub>2</sub> 凝胶,将 ZrO<sub>2</sub> 凝胶置于正硅酸乙酯乙醇溶液中老化,再结合高温超临界干燥工艺制备了 SiO<sub>2</sub> 改性 ZrO<sub>2</sub> 气凝胶。通过对比 ZrO<sub>2</sub> 气凝胶和 SiO<sub>2</sub> 改性 ZrO<sub>2</sub> 气凝胶高温结构转变讨论了 SiO<sub>2</sub> 改性对 ZrO<sub>2</sub> 气凝胶高温结构的影响。采用 FT-IR、XRD、SEM 和 TEM 等分析手段对样品进行高温结构表征。结果表明:采用正硅酸乙酯乙醇溶液老化 ZrO<sub>2</sub> 凝胶后,在 ZrO<sub>2</sub> 凝胶粒子表面形成了一层 SiO<sub>2</sub> 包裹层,这层 SiO<sub>2</sub> 包裹层显著抑制了 ZrO<sub>2</sub> 的扩散、成核和生长过程,高温稳定性得以显著提高。

**关键词** ZrO<sub>2</sub> 气凝胶, SiO<sub>2</sub>, 超临界干燥, 高温稳定性

中图分类号: TQ32

DOI: 10.3969/j.issn.1007-2330.2014.01.012

## High Temperature Stability of ZrO<sub>2</sub> Aerogel Modified by SiO<sub>2</sub>

LI Xiaolei WANG Qingpu JI Huiming SUN Xiaohong HE Jian

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

**Abstract** ZrO<sub>2</sub> aerogel modified by SiO<sub>2</sub> was synthesized by aging ZrO<sub>2</sub> gel prepared using ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O as precursor, and 1,2-propylene oxide(PO) as a gelation agent in tetraethoxysilane (TEOS) solution followed by high temperature supercritical fluid drying method (HTSCFD). The influence of SiO<sub>2</sub> to the structure of ZrO<sub>2</sub> aerogel at high temperature was investigated by comparing structural transformation before and after SiO<sub>2</sub> modifying. The prepared samples were characterized using FT-IR spectra, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). The results showed that high temperature stability of ZrO<sub>2</sub> aerogel is highly improved after forming a SiO<sub>2</sub> layer covered on the surface of the ZrO<sub>2</sub> gel particles during aging process in TEOS solution.

**Key words** ZrO<sub>2</sub> aerogel, SiO<sub>2</sub>, HTSCFD, High temperature stability

### 0 引言

气凝胶具有高比表面积、高吸附性、低密度、低热导率、低折射率等优点,在催化、环保、隔热、光学等诸多领域具有广泛的应用前景<sup>[1-3]</sup>。ZrO<sub>2</sub> 气凝胶除具有气凝胶的一般特性外,同时兼具氧化性和还原性,这使得它在催化剂领域具有很大的应用价值。然而纯 ZrO<sub>2</sub> 气凝胶在 500℃ 热处理后比表面积降至 200 m<sup>2</sup>/g 以下,800℃ 热处理后降至 100 m<sup>2</sup>/g 以下<sup>[4-5]</sup>。Miller 等人<sup>[6]</sup>研究 ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶发现 SiO<sub>2</sub> 的存在可以大大抑制 ZrO<sub>2</sub> 的扩散、成核和生长,使得高温稳定性大大提高。Zhigang Wu 等<sup>[7]</sup>采用醇水加

热法制备了 ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶,500℃ 热处理之后比表面积仍高达 735.5 m<sup>2</sup>/g。然而 ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶制备工艺复杂,且大多以价格昂贵的锆醇盐为前驱体。本文以 ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O 为锆源,以环氧丙烷(PO)为凝胶促进剂制备 ZrO<sub>2</sub> 凝胶,将 ZrO<sub>2</sub> 凝胶分别置于正硅酸乙酯乙醇溶液中老化,再结合高温超临界干燥工艺制备了 SiO<sub>2</sub> 改性 ZrO<sub>2</sub> 气凝胶,显著提高了 ZrO<sub>2</sub> 气凝胶的高温稳定性。

### 1 实验

#### 1.1 原料

ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O, 环氧丙烷(PO), 正硅酸乙酯

收稿日期:2013-10-30

作者简介:李晓雷,1969 年出生,博士,副教授,硕士生导师,主要从事功能材料、隔热材料方面的研究。E-mail:lxlei@tju.edu.cn

(TEOS), PEG600, 甲酰胺, 乙酸, 乙醇均为分析纯。

## 1.2 SiO<sub>2</sub> 改性 ZrO<sub>2</sub> 气凝胶制备

选用 ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O 为锆源, 采用环氧丙烷法制备 ZrO<sub>2</sub> 气凝胶。首先以醇-水体积比为 4 的醇-水混合溶液为溶剂, 配制浓度为 0.5 mol/L 的 ZrOCl<sub>2</sub> 溶液, 在溶液中滴加 60% (与 ZrOCl<sub>2</sub> 的质量比) 乙酸作为凝胶缓冲剂, 分别滴加一定量 PEG 和甲酰胺为分散剂和干燥控制剂, 再按照 PO:Zr = 3 逐滴滴加环氧丙烷, 搅拌均匀后将溶胶倒入聚四氟乙烯 (PTFE) 模具中凝胶, 待凝胶脱模后分别用乙醇和正硅酸乙酯 (TEOS) 乙醇溶液浸泡凝胶, 置于烘箱中进行凝胶老化, 老化温度制度为: 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<sub>c</sub>* = 243℃, *p<sub>c</sub>* = 6.3 MPa) 为介质进行高温超临界干燥分别得到 ZrO<sub>2</sub> 气凝胶和 SiO<sub>2</sub> 改性 ZrO<sub>2</sub> 气凝胶。

将所得 ZrO<sub>2</sub> 气凝胶和 SiO<sub>2</sub> 改性 ZrO<sub>2</sub> 气凝胶分别升温至 400、600、800 和 1 000℃ 保温 0.5 h, 然后冷却至室温。

## 1.3 样品微观表征

分别采用 TDCLS-4800 型场发射扫描电子显微镜和 JEOL-200CX 型场发射透射电子显微镜对样品的微观结构进行表征。采用日本的 Rigaku D/max 2500v/pc 衍射仪, 对样品进行物相和晶相组成分析。采用美国 DIGILAB 公司的 BIO-RAD-FTS3000 型红外分析仪对样品中化学键的种类及强度进行分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 FT-IR 分析

图 1 是不同气凝胶样品在 4 000 ~ 400 cm<sup>-1</sup> 测定的红外谱图, 可看出, SiO<sub>2</sub> 气凝胶和 SiO<sub>2</sub> 改性 ZrO<sub>2</sub> 气凝胶样品在 2 974 cm<sup>-1</sup> 附近均存在吸收峰, 这是气凝胶网络中残存的少量 TEOS 的有机基团引起的; 三个样品在 3 420 和 1 635 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰, 是体系中残存的水或者乙醇以及 Zr—OH 或 Si—OH 中的一 OH 的弯曲和伸缩振动引起的。ZrO<sub>2</sub> 气凝胶样品在 605 和 457 cm<sup>-1</sup> 处有吸收峰, 这是 Zr—O 键的振动峰, 在 1 000 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰是 C—O 键的吸收峰, 可能是气凝胶中少量残存的有机物引起的; SiO<sub>2</sub> 气凝胶样品在 1 085 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰属于 Si—O—Si 的伸缩振动峰, 795 和 470 cm<sup>-1</sup> 处的峰是 Si—O 键的伸缩振动引起的; 而在 SiO<sub>2</sub> 改性 ZrO<sub>2</sub> 气凝胶样品中, 本应位于 1 085 cm<sup>-1</sup> 处的 Si—O—Si 吸收峰发生蓝移, 移至 1 049 cm<sup>-1</sup> 处, 这是因为 Zr 进入到 SiO<sub>2</sub> 晶格中, 形成了 Si—O—Zr 复合键, 破坏了 SiO<sub>2</sub> 的对称性, 使峰位发生移动, 在 795 cm<sup>-1</sup> 处出现 Si—O 键的

吸收峰也说明 SiO<sub>2</sub> 改性 ZrO<sub>2</sub> 气凝胶样品中形成了 Si—O—Zr 复合键或者 Si—O—Si 键<sup>[8-9]</sup>。

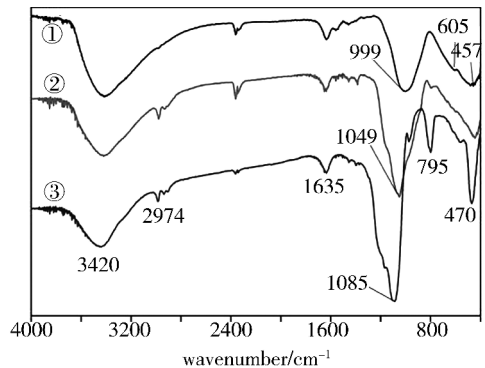
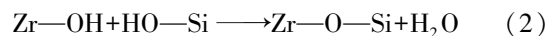
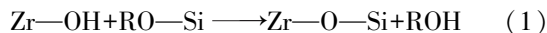


图 1 气凝胶样品的 FT-IR 图谱

Fig. 1 FT-IR of aerogel

①-ZrO<sub>2</sub> 气凝胶; ②-SiO<sub>2</sub> 改性 ZrO<sub>2</sub> 气凝胶; ③-SiO<sub>2</sub> 气凝胶。

ZrO<sub>2</sub> 凝胶粒子表面存在大量的 Zr—OH, 将其置于 TEOS 乙醇溶液老化时发生如下反应:



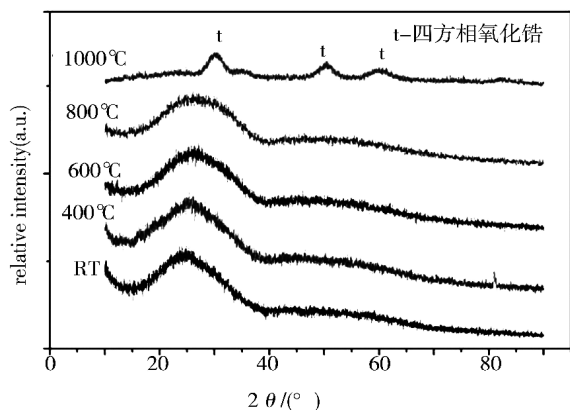
首先, 部分 TEOS 直接与 Zr—OH 发生反应(1)生成 Zr—O—Si 键; 与此同时 TEOS 可能首先水解生成 Si—OH, 然后与 Zr—OH 发生反应(2)生成 Zr—O—Si。除与表面的 Zr—OH 反应外, TEOS 独自水解缩聚形成 Si—O—Si 网络结构附着在凝胶表面。在形成大量 Zr—O—Si 及 Si—O—Si 之后, 氧化锆凝胶粒子表面形成了一层 SiO<sub>2</sub> 包裹层, 从而完成了 ZrO<sub>2</sub> 凝胶表面改性。

### 2.2 物相分析

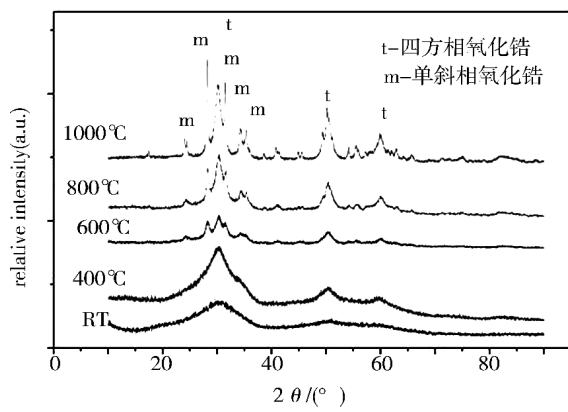
图 2 为 SiO<sub>2</sub> 改性 ZrO<sub>2</sub> 气凝胶和 ZrO<sub>2</sub> 气凝胶不同温度热处理后 XRD 谱图, 可看出: ZrO<sub>2</sub> 气凝胶热处理前显示为无定形态。400℃ 由无定形态转变为四方氧化锆, 600℃ 开始出现单斜相, 1 000℃ 热处理后, 四方相氧化锆和单斜相氧化锆的峰强度很高, 说明在样品中析出大量晶体, 出现了严重的结晶相变现象。相比之下, SiO<sub>2</sub> 改性 ZrO<sub>2</sub> 气凝胶热处理前显示为无定形态, 在 20° ~ 30° 为非晶 SiO<sub>2</sub> 的馒头峰。直到 800℃ 仍显示为非晶态, 1 000℃ 热处理后有四方氧化锆对应衍射峰出现, 但衍射峰强度较弱, 且弥散宽化, 表明有四方氧化锆晶核产生, 但结晶极不完全。对比可以看出, SiO<sub>2</sub> 的加入大大推迟了 ZrO<sub>2</sub> 的相变温度, ZrO<sub>2</sub> 气凝胶在高温下的稳定性显著提高。

在采用 TEOS 乙醇溶液老化 ZrO<sub>2</sub> 湿凝胶过程中, TEOS 通过与 ZrO<sub>2</sub> 凝胶粒子表面 Zr—OH 反应生成 Zr—O—Si 键交联在凝胶粒子表面, 并发生水解缩聚反应在凝胶粒子表面形成 SiO<sub>2</sub> 包裹层。此包裹层的存在使得 ZrO<sub>2</sub> 粒子扩散、成核及长大变得困难, 从而大大抑制 ZrO<sub>2</sub> 气凝胶高温相变过程, 高温稳定性

得以显著提高。



(a) SiO<sub>2</sub> 改性 ZrO<sub>2</sub> 气凝胶



(b) ZrO<sub>2</sub> 气凝胶

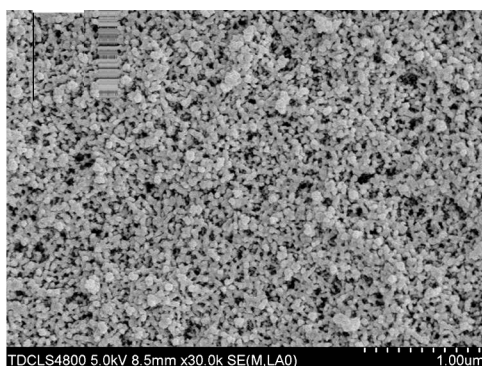
图2 不同温度热处理后气凝胶 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of aerogel samples

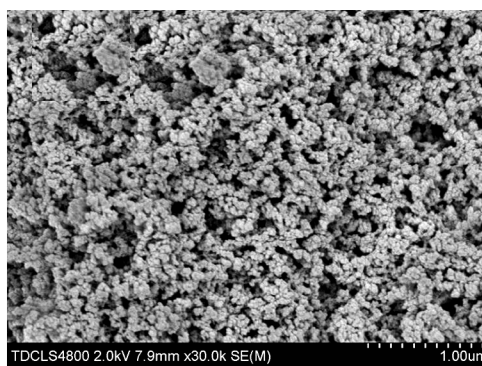
### 2.3 微观形貌分析

如图 3(a) 和 3(c) 所示, SiO<sub>2</sub> 改性 ZrO<sub>2</sub> 气凝胶和 ZrO<sub>2</sub> 气凝胶粒子大小基本一致, 前者微观形貌更加均匀, 而后者小颗粒团聚比较明显, 大孔较多。如图 3(b) 和 3(d) 所示, 1 000°C 热处理后 ZrO<sub>2</sub> 气凝胶

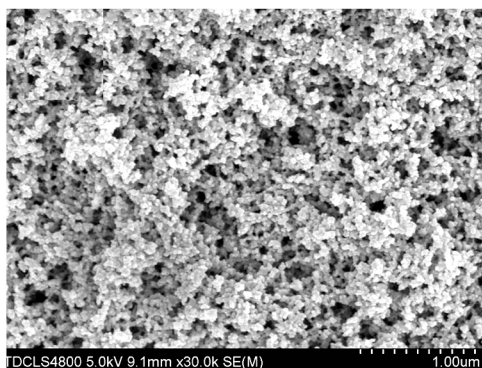
粒子明显长大, 团聚现象更加严重; 相比之下 SiO<sub>2</sub> 改性 ZrO<sub>2</sub> 气凝胶粒子仅稍有长大, 基本保持原貌。在 SiO<sub>2</sub> 改性后, 凝胶粒子在热处理过程的生长受到抑制, 微观结构更加稳定。



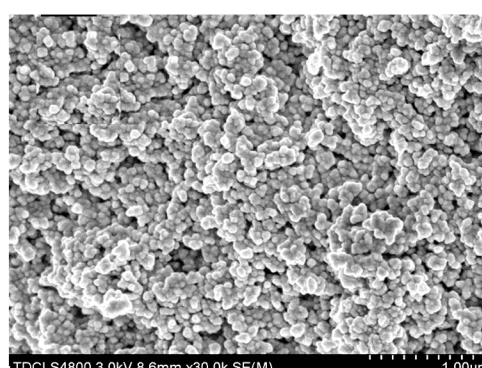
(a) SiO<sub>2</sub> 改性 ZrO<sub>2</sub> 气凝胶



(b) SiO<sub>2</sub> 改性 ZrO<sub>2</sub> 气凝胶 1000°C 热处理



(c) ZrO<sub>2</sub> 气凝胶



(d) ZrO<sub>2</sub> 气凝胶 1000°C 热处理

图3 气凝胶样品 1 000°C 热处理前后 SEM 照片

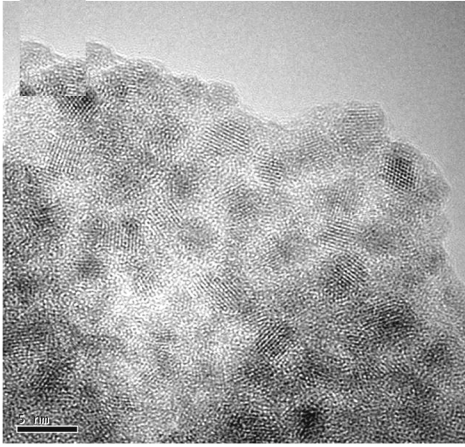
Fig. 3 SEM micrographs of aerogel samples

如图 4(a) 所示, SiO<sub>2</sub> 改性 ZrO<sub>2</sub> 气凝胶中均匀分布着尺寸 3 ~ 5 nm 的结晶区域, 此结晶区域被无定形态物质包裹。结合物相分析结果, 结晶区域应为四方相 ZrO<sub>2</sub> 晶核, 周围包裹的应为由 Zr-O-Si 以及 Si-O-Si 键组成无定形态网络结构。如图 4(b) 所示, 在

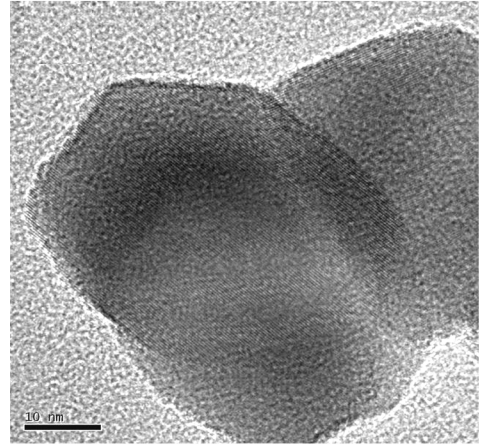
方相 ZrO<sub>2</sub> 晶核, 周围包裹的应为由 Zr-O-Si 以及 Si-O-Si 键组成无定形态网络结构。如图 4(b) 所示, 在

1 000℃热处理后,纯  $ZrO_2$  气凝胶晶粒尺寸为 30 ~ 50 nm,说明热处理后样品已经发生严重的结晶现象。结合红外分析结果可知, $SiO_2$  改性后,在  $ZrO_2$  凝胶粒

子周围形成了一层  $SiO_2$  包裹层,这层  $SiO_2$  包裹层显著抑制了  $ZrO_2$  的扩散、成核和生长过程,高温稳定性得以显著提高。



(a)  $SiO_2$  改性  $ZrO_2$  气凝胶



(b)  $ZrO_2$  气凝胶 1 000℃ 热处理

图 4  $SiO_2$  改性  $ZrO_2$  气凝胶及  $ZrO_2$  气凝胶 1 000℃ 热处理后 TEM 照片

Fig. 4 TEM micrographs of aerogel samples after calcinated at 1 000℃

### 3 结论

在 TEOS 乙醇溶液老化  $ZrO_2$  凝胶时,TEOS 与凝胶粒子表面的  $Zr-OH$  反应生成  $Zr-O-Si$  键交联在凝胶粒子表面,并进一步水解缩聚形成大量的  $Si-O-Si$  键,从而在  $ZrO_2$  凝胶粒子表面形成了一层  $SiO_2$  包裹层。 $SiO_2$  包裹层极大抑制了凝胶粒子的生长,基本保持了原有的微观形貌和介孔结构。此外  $SiO_2$  包裹层的存在使得  $ZrO_2$  扩散成核长大变得困难,极大抑制了晶粒的生长,1 000℃ 热处理后晶粒尺寸仅 3 ~ 5 nm。

#### 参考文献

[1] Hrubesh L W. Aerogel applications[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1998, 225: 335-342  
[2] Soleimani D A, Abbasi M H. Silica aerogel; synthesis, properties and characterization[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2008, 199: 10-26  
[3] Koebel M, Rigacci A, Achard P. Aerogel-based thermal superinsulation; an overview[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2012, 63: 315-339  
[4] Bedilo A F, Klabunde K J. Synthesis of high surface area zirconia aerogels using high temperature supercritical drying[J].

Nanostructured Materials, 1997, 8(2): 119-135

[5] Carsten Stocker, Alfons Baiker. Zirconia aerogels: effect of acid-to-alkoxide ratio, alcoholic solvent and supercritical drying on structural properties [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1998, 223: 165-178

[6] Miller J B, Ko E I. Acidic Properties of silica-containing mixed oxide aerogels; preparation and characterization of zirconia-silica and comparison to titania-silica [J]. Journal of Catalysis, 1996, 159: 58-68

[7] Wu Zhigang, Zhao Yongxiang. The synthesis and characterization of mesoporous silica-zirconia aerogels [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2004, 68: 127-132

[8] Kongwudhiti S, Praserttham P, Tanakulrungsank W, et al. The influence of Si-O-Zr bonds on the crystal-growth inhibition of zirconia prepared by the glycothermal method [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2003, 136(1/3): 186-189

[9] Tyagi B, Sidhpuria K B, Shaik B, et al. Effect of Zr/Si molar ratio and sulfation on structural and catalytic properties of  $ZrO_2-SiO_2$  mixed oxides [J]. Journal of Porous Materials, 2010, 17(6): 699-709

(编辑 吴坚)