

氨水浓度对常压制备硅气凝胶片性能的影响

龚惠青¹, 刘跃军¹, 陈洪², 刘建国¹, 曾广胜¹

(1. 湖南工业大学 包装新材料与技术重点实验室, 湖南 株洲 412007; 2. 中南林业科技大学, 湖南 长沙 410004)

摘要: 以甲基三甲氧基硅烷 (MTMS) 为前驱体, 通过溶胶-凝胶法在常压下制备出密度在 0.16~0.33 g/cm³ 间的白色疏水型硅气凝胶片。通过傅立叶变换红外光谱 (FT-IR)、扫描电镜 (SEM)、接触角 (OCA)、比表面积分析仪 (BET)、热重 (TG) 等对硅气凝胶片的性能和结构进行表征和初步研究。结果表明: 在保持 MTMS、甲醇与水的物质的量之比一定的情况下, 氨水浓度变化对凝胶时间、所得硅气凝胶密度、收缩率和硅气凝胶片的完整性等影响较大。

关键词: 硅气凝胶片; 常压干燥; 溶胶-凝胶法; 氨水

中图分类号: TQ584^{+.1}

文献标识码: A

文章编号: 1673-9833(2009)02-0028-04

Effect of Ammonia Hydroxide on the Properties of Monolithic Silica Aerogels Via Ambient Pressure Drying

Gong Huiqing¹, Liu Yuejun¹, Chen Hong², Liu Jianguo¹, Zeng Guangsheng¹

(1. Key Laboratory of New Material and Technology for Package, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412008, China;
2. Central South University of Forestry and Technology, Changsha 410004, China)

Abstract: Nano-porous silica aerogel monolithics were prepared by sol-gel process from methyltrimethoxysilane (MTMS) precursor through drying under ambient pressure and temperature, and the densities of the aerogels were between 0.16-0.33 g/cm³. The resulting aerogels were characterized by means of FT-IR, SEM, TG and BET. The results show that when keep the molar ratio of MTMS:MeOH:H₂O constant, the change of the concentration of ammonia has distinct effect on the properties of silica aerogels, such as gelation time, bulk density, volume shrinkage and monolithicity.

Key words: silica aerogels; ambient pressure drying; sol-gel process; ammonia hydroxide

0 引言

气凝胶是由胶体粒子或高聚物分子相互聚集成连续纳米多孔网状结构, 在纳米网状孔隙中充满气态分散介质的固态材料。硅气凝胶是一种重要的气凝胶, 是由硅源在催化剂条件下水解、缩聚形成凝胶, 再通过一定的干燥方法除去凝胶中溶剂, 得到几乎保持原有凝胶三维网络结构的气凝胶固体。硅气凝胶具有热传导率和声阻抗低、比表面积和孔隙率高、密度小等特点, 在很多领域有着广泛的应用前景^[1]。据报道, 美国“星尘”号无人探测器, 于2004年1月利用一个网

球拍状的气凝胶尘埃搜集装置, 成功搜集了彗星太空高能粒子^[2]。美国的“火星探路者”运载火箭及俄罗斯的“和平”号空间站都采用了硅气凝胶作为隔热保护材料^[3]。此外, 硅气凝胶还可用于高效隔热材料^[4-7]、催化剂及催化剂载体^[8,9]、气体过滤材料^[10]、声阻抗耦合材料^[11]等。

制备硅气凝胶的技术关键是干燥工艺的选择和控制。一般来说, 干燥工艺有超临界干燥法和常压干燥法。超临界干燥法可较完整地保持凝胶网络结构, 但需要昂贵的设备、苛刻的控制工艺条件及高温高压的环境, 因此存在极大的安全隐患。常压法因安全、成

收稿日期: 2009-02-04

项目基金: 湖南省环境科技发展基金资助项目(湘材建指[2006]127号)

作者简介: 龚惠青(1983-), 女, 浙江义乌人, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为材料制备与改性, E-mail: gonghqqq@163.com

本低, 近年来吸引了众多研究者的注意^[6,10,12]。但由于在造孔剂从纳米级孔中挥发出去的过程中, 存在着很大的毛细管力和渗透张力, 导致气凝胶片极易破裂^[13], 因此很少有文献报道常压干燥制备的无裂纹硅气凝胶照片。在硅气凝胶片的制备过程中, 催化剂浓度是影响凝胶化过程的重要因素。由于氨水是硅溶胶形成凝胶的催化剂, 通过调节氨水的浓度可达到控制凝胶反应速率及控制凝胶网络结构的目的, 从而对最终的硅气凝胶性能有着重要的影响。因此, 本文采用甲基三甲氧基硅烷 (methyltrimethoxysilane, 简称 MTMS) 为前驱体, 甲醇为溶剂, 草酸和氨水分别为酸和碱催化剂, 研究氨水浓度对硅气凝胶片性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验试剂

甲基三甲氧基硅烷 (MTMS): 化学纯, 型号为 Z-6070, 美国道康宁公司;

甲醇: 分析纯, 天津市福晨化学试剂厂;

草酸: 化学纯, 天津市大茂化学试剂厂;

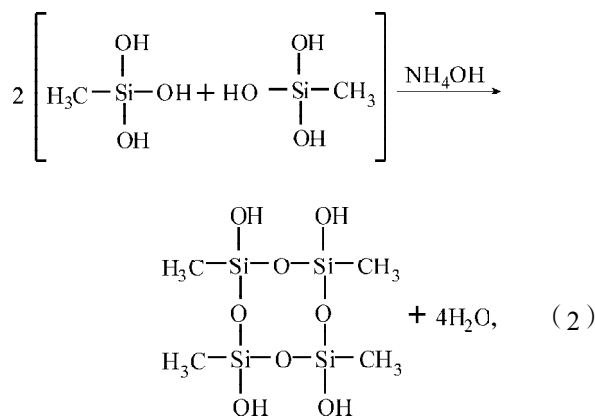
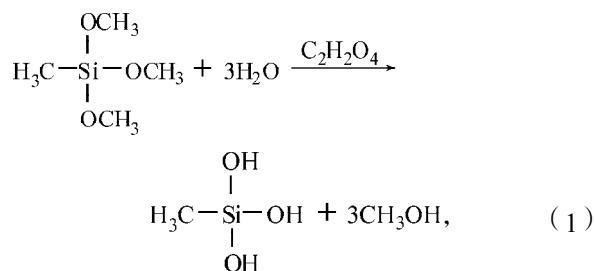
氨水: 化学纯, 湖南株洲化学工业研究所;

去离子水, 自制。

1.2 硅气凝胶的制备

1.2.1 醇凝胶制备

MTMS 和甲醇以物质的量之比为 1:35 的比例混合后, 滴加一定量浓度为 0.01 mol/L 的草酸溶液, 并搅拌 30 min, 静置 24 h 以充分水解得溶胶, 其反应式见式 (1)。然后逐滴加入一定浓度的氨水并搅拌 30 min, 然后倒入平底玻璃容器中, 溶胶在一定时间后缩聚形成醇凝胶, 反应式为式 (2)。



1.2.2 凝胶的老化及常压干燥

将所得凝胶在室温下老化 48 h, 使凝胶网络更完善。将老化后的凝胶放入烘箱中, 分别在 60 °C、80 °C、100 °C 和 120 °C 下烘 24 h、2 h、1.5 h 和 1 h, 得到白色多孔硅气凝胶。

1.2.3 性能测试

用 ALC-210.4 型电子天平, 采取浸渍法^[14]测量硅气凝胶的表观密度; 用干燥后硅气凝胶的体积和原有湿凝胶的体积之比来表示收缩率; 用 JSM-6360LV 扫描电镜, 观察典型硅气凝胶样品的网络和孔径分布; 用 OCA20 型接触角测定仪测试硅气凝胶与水的接触角; 用 NOVA 2000e 比表面分析仪, 在 N₂ 吸附条件下, 测试硅气凝胶的平均孔径; 用 TG 209C 热重分析仪, 测试硅气凝胶的热稳定性能, 测试条件为 N₂ 氛围, 升温速率为 10 °C/min。

2 结果与讨论

2.1 氨水浓度对凝胶时间的影响

凝胶时间是指溶胶从加入碱催化剂开始至生成凝胶倾斜 45° 而不流动的反应时间。实验所得氨水浓度对凝胶时间的具体影响见表 1。从表 1 可看出, 氨水浓度对凝胶时间影响较大, 随着氨水浓度的增加, 凝胶时间显著减少。这是因为, 催化剂浓度的增加大大加快了溶胶缩聚反应的速率, 使缩聚反应变得剧烈, 溶胶粒子间迅速形成三维交联网络, 导致凝胶时间大大减少。

表 1 氨水浓度对凝胶时间的影响

Tab.1 Effect of the concentration of ammonia on gelation time

氨水浓度 / (mol·L ⁻¹)	1.2	2.6	4.0	5.4	8.2
凝胶时间 / h	26	18	3.5	11/12	1/6

2.2 氨水浓度对密度及收缩率的影响

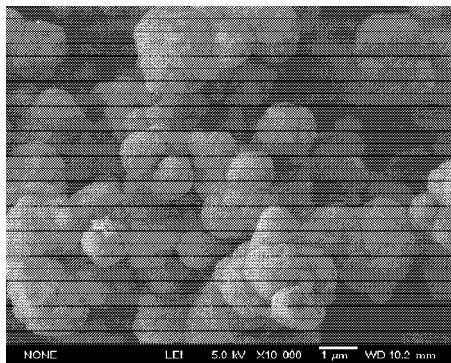
实验所得氨水浓度对凝胶密度及收缩率的具体影响见表 2。由表 2 可看出, 随着氨水浓度的增加, 所得硅气凝胶片的密度先逐渐减少后又有所增大。这是因为在低浓度氨水作用下, Si—OH 之间的缩聚反应较慢, 缩聚反应可进行得更完全, 生成的胶体粒径较大。随着氨水浓度的增加, 缩聚反应变得剧烈, 小团簇间几乎在瞬间就连接在一起形成三维网络结构, 所得凝胶的网络结构变得致密, 孔径趋于均匀, 粒径也较小, 从而减少了干燥时的毛细管力。因此, 随着氨水浓度的增加, 硅气凝胶片的收缩率有所下降, 体积密度也相应下降。但氨水浓度过高时, 缩聚反应过快, 导致凝胶生成后表面还有大量未反应—OH, 在老化和干燥时, 这些—OH 脱水聚合, 反而增大了体积收缩率。

表 2 氨水浓度对硅气凝胶片性能的影响

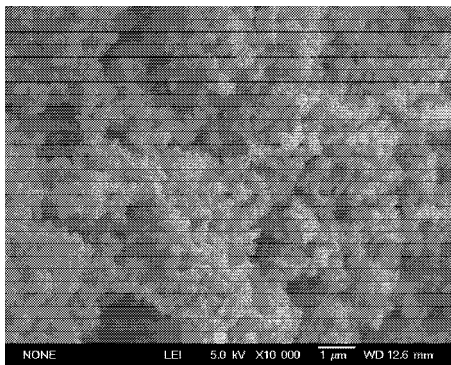
Tab. 2 Effect of the concentration of ammonia on properties of silica aerogel

氨水浓度 $/(mol \cdot L^{-1})$	性能指标		
	密度 $/(g \cdot cm^{-3})$	收缩率 /%	状态
1.2	0.33	46	破裂
2.6	0.28	41	破裂
4.0	0.22	36	成片
5.4	0.16	29	成片
8.2	0.20	34	破裂

图1和图2是氨水浓度分别为2.6 mol/L和5.4 mol/L时硅气凝胶片的电镜图和实物图。图1中的黑色部分，是溶剂在干燥过程中从醇凝胶网络中缓慢挥发而形成的孔隙。从图1可看出，常压下制备的硅气凝胶具有海绵状连续多孔网络结构。b)图中的胶体粒径和孔洞直径明显小于a)图，且孔径趋于均匀，凝胶颗粒变小，网络结构较为完善。图2中a)图硅气凝胶破碎，且收缩较大；b)图为完整且收缩较小的硅气凝胶片，这与电镜图中所得结论相吻合，证明在合适的氨水浓度范围内，可以调控所得硅气凝胶的粒径及孔径大小，使孔径分布均匀，因此减少了干燥过程中的毛细管力，避免了硅气凝胶在干燥过程中的破裂。



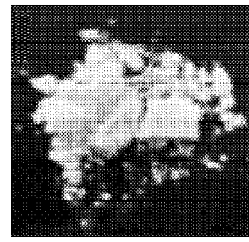
a) 氨水浓度为 2.6 mol/L



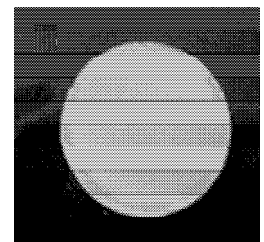
b) 氨水浓度为 5.4 mol/L

图 1 不同氨水浓度所得硅气凝胶电镜图

Fig. 1 SEM spectra of aerogels by different ammonia concentrations



a) 氨水浓度为 2.6 mol/L



b) 氨水浓度为 5.4 mol/L

图 2 不同氨水浓度所得硅气凝胶实物图

Fig. 2 Photos of aerogels by different ammonia concentrations

2.3 氨水浓度对疏水性的影响

图3是氨水浓度为5.4 mol/L硅气凝胶与水的接触角示意图。由图可以看出，基于MTMS为前驱体制备的硅气凝胶由于表面带有疏水性基团甲基，因而具有良好的疏水性能，接触角高达 130° 。

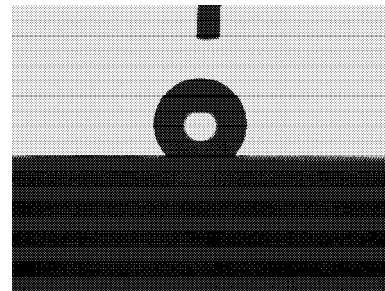


图 3 硅气凝胶与水的接触角示意图

Fig. 3 Contact angel of silica aerogel and water

2.4 氨水浓度对孔径的影响

图4是氨水浓度为5.4 mol/L的硅气凝胶孔径分布图。从图4可看出，实验所得硅气凝胶的孔径大都在1~26 nm之间，且主要集中在3~10 nm，平均孔径约为9.51 nm，是典型的多孔纳米材料。

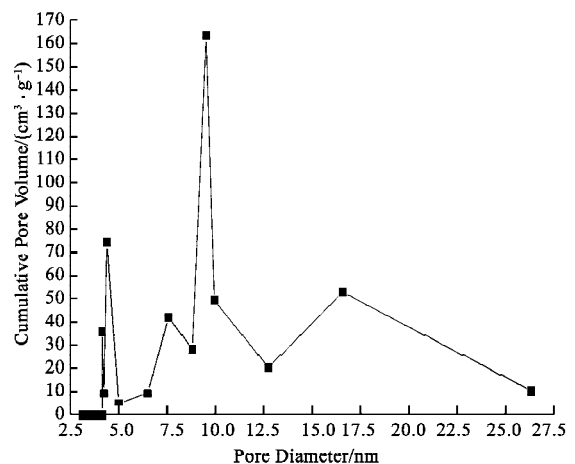


图 4 氨水浓度为 5.4 mol/L 硅气凝胶孔径分布图

Fig. 4 The pore size distribution curve of aerogel when concentration is 5.4 mol/L

2.5 氨水浓度对气凝胶热稳定性的影响

图5为氨水浓度为5.4 mol/L的硅气凝胶TG图。可看出硅气凝胶失重分2个阶段：第一阶段为室温~420℃，这一部分损失的为气凝胶中水、溶剂及一些小分子物质，失重率为4.93%；第二阶段为420~800℃，这部分为硅气凝胶中Si—OH、Si—CH₃等基团及一些长链分子的裂解，失重率为9.89%。总体说来，通过常压干燥法所制备的硅气凝胶耐热性能较好。

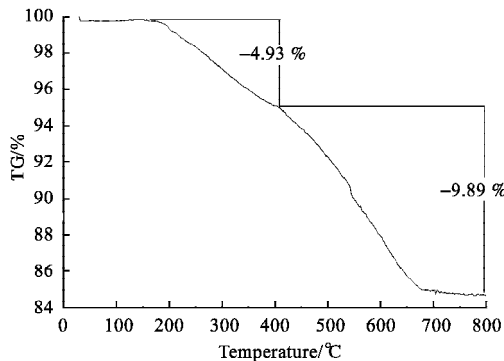


图5 氨水浓度为5.4 mol/L 硅气凝胶 TG 图

Fig. 5 TG curve of aerogel when concentration is 5.4 mol/L

3 结语

本文以甲基三甲氧基硅烷为硅源，通过酸碱两步催化法，由溶胶-凝胶过程制备出醇凝胶，经过老化和分级干燥，在常压下制备出完整无裂纹硅气凝胶片。所得硅气凝胶片具有较好的纳米网络结构，密度在0.16~0.33 g/cm³范围。改变催化剂氨水的浓度对所得硅气凝胶性能影响较大，随着氨水浓度的增大，凝胶时间显著减少，所得硅气凝胶密度和收缩率则先减少后增大。

参考文献:

[1] 秦国彤, 门薇薇, 魏微, 等. 气凝胶研究进展[J]. 材料科学与工程学报, 2005, 23(2): 293-296.
Qin Guotong, Men Weiwei, Wei Wei, et al. Progress in the Study of Aerogels[J]. Journal of Material Science & Engineering, 2005, 23(2): 293-296.

[2] 祝魏玮. 美国宇航局邹哲: 现有彗星研究资料可能被改写[EB/OL]. [2006-07-24]. <http://www.cas.ac.cn/10000/10001/10012/2006/105949.htm>.
Zhu Weiwei. Zou Zhe from NASA: Available Data about Comet Might be Rewritten[EB/OL]. [2006-07-24]. <http://www.cas.ac.cn/10000/10001/10012/2006/105949.htm>.

[3] 刘研. 科学家称最轻固体气凝胶可能助人飞向火星[EB/OL]. [2007-08-21]. <http://tech.sina.com.cn/d/2007-08-21/09161688425.shtml>.
Liu Yan. Scientists: Aerogels May Help Mans to Fly to Mars [EB/OL]. [2007-08-21]. [21/09161688425.shtml.

\[4\] Jensen K I. Super Insulating Aerogel Glazing\[J\]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2005, 89\(2\): 275-285.

\[5\] 刘朝辉, 苏勋家, 侯根良, 等. 超级绝热材料SiO₂气凝胶的制备及应用\[J\]. 化工新型材料, 2005, 33\(12\): 21-23.
Liu Zhaohui, Su Xunjia, Hou Genliang, et al. SiO₂ Aerogel and Its Application in the Areas of Aviation and Spaceflight \[J\]. New Chemical Materials, 2005, 33\(12\): 21-23.

\[6\] 井强山, 刘朋. 纳米孔超级绝热材料硅气凝胶制备与改性\[J\]. 许昌学院学报, 2004, 23\(5\): 33-37.
Jing Qiangshan, Liu Peng. Preparation and Modification of Nanoporous Super Thermal Insulator Material: Silica Aerogels \[J\]. Journal of Xuchang University, 2004, 23\(5\): 33-37.

\[7\] 曾令可, 曹建新, 王慧, 等. 硬硅钙石-SiO₂复合纳米孔超级绝热材料\[J\]. 陶瓷学报, 2004, 25\(2\): 75-80.
Zeng Lingke, Cao Jianxin, Wang Hui, et al. The Nanoporous Super Thermal Insulation Material Compounded with Xonotlite-SiO₂-Aerogel\[J\]. Journal of Ceramics, 2004, 25\(2\): 75-80.

\[8\] Zoran Novak, Petra Kotnik, Zeljko Knez. Preparation of WO₃ Aerogel Catalysts Using Supercritical CO₂ Drying\[J\]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2004, 350: 308-313.

\[9\] Rassy H El, Maury S, Buisson P. Hydrophobic Silica Aerogel-Lipase Biocatalysts Possible Interactions between the Enzyme and the Gel\[J\]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2004, 350: 23-30.

\[10\] 张志华, 倪星元, 沈军, 等. 疏水型SiO₂气凝胶的常压制备及吸附性能研究\[J\]. 同济大学学报: 自然科学版, 2005, 33\(12\): 1641-1645.
Zhang Zhuhua, Ni Xingyuan, Shen Jun, et al. Hydrophobic Silica Aerogels Prepared with Ambient Pressure Drying and Its Adsorption Properties\[J\]. Journal of Tongji University: Natural Science, 2005, 33\(12\): 1641-1645.

\[11\] 高秀霞, 张伟娜, 任敏, 等. 硅气凝胶的研究进展\[J\]. 长春理工大学学报, 2007, 30\(1\): 86-91.
Gao Xiuxia, Zhang Weina, Ren Min, et al. Progress in the Study of Silica Aerogels\[J\]. Journal of Changchun University of Science and Technology, 2007, 30\(1\): 86-91.

\[12\] Sharad D Bhagat, Chang Sup Oh, Yong Ha Kim, et al. Methyltrimethoxysilane Based Monolithic Silica Aerogels Via Ambient Pressure Drying\[J\]. Microporous and Mesoporous Materials, 2007, 100\(3\): 350-355.

\[13\] 倪文, 张大陆. SiO₂气凝胶制备过程中缩裂问题的研究\[J\]. 河南化工, 2005, 22\(1\): 9-11.
Ni Wen, Zhang Dalu. Study on Shrinkage Cracking in the Preparation of Silica Aerogels\[J\]. Henan Chemical Industry, 2005, 22\(1\): 9-11.

\[14\] GB1033-86, 塑料密度和相对密度试验方法\[S\].
GB1033-86, Test Method for Density and Relative Density of Plastics\[S\].](http://tech.sina.com.cn/d/2007-08-</p>
</div>
<div data-bbox=)