

0613.72

SiO₂ 气凝胶的制备及微孔分布

高利珍 汤皎宁 李基涛 万惠霖 蔡启瑞

(厦门大学化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005)

严前古 储伟 于作龙*

(中国科学院成都有机化学研究所, 成都 610041)

本文以正硅酸乙酯 (TEOS) 为原料, 水和乙醇为溶剂, 盐酸和氨水为催化剂, 采用溶胶-凝胶、水热合成和低温冷冻干燥等工艺, 制备了 SiO₂ 气凝胶, 研究了 pH 值、TEOS 浓度及焙烧温度对气凝胶的比表面积、孔径分布的影响。结果表明: 在碱性条件下, 制得的气凝胶比表面积较大, 孔径较窄。气凝胶在较高温度下, 比表面积有所下降, 孔径略微变粗。

二氧化硅

关键词:

SiO₂ 气凝胶

制备

pH 值

孔径分布

气凝胶自 1930 年由 Kistler 首次合成以来^[1,2], 广泛地应用于高能粒子物理、声学、热学及催化化学领域^[3]。目前, 不仅能制出简单氧化物气凝胶 (如 SiO₂, Al₂O₃, ZrO₂ 等), 还能制出混合氧化物气凝胶 (如 NiO—TiO₂, NiO—MgO—Al₂O₃, Cr₂O₃—Al₂O₃—MgO 等)^[3]。在诸多的气凝胶中, 研究最多的是 SiO₂ 气凝胶。气凝胶的制备一般包括溶胶-凝胶和超临界干燥两个过程^[4], 由于临界干燥操作复杂, 且不易实现大规模生产, 所以我们在本文中试图用溶胶-凝胶、水热合成和低温冷冻干燥工艺来合成 SiO₂ 气凝胶。SiO₂ 气凝胶在碱性、酸性、中性条件下均可制得^[5,6,7], 但制出的气凝胶的物理性质有所差异。SiO₂ 气凝胶大多由正硅酸乙 (甲) 酯的水解、缩聚而成。一般来说, 酸性条件利于正硅酸乙 (甲) 酯的水解, 碱性条件利于水解产物 Si(OH)₄ 的缩聚^[8], 但水解、缩聚几乎是同时进行的, 所以 pH 值的控制是合成 SiO₂ 气凝胶的关键。另外, 正硅酸乙 (甲) 酯的浓度 (乙、甲醇为溶剂) 也影响气凝胶的一些物理性质 (如孔径分布等)^[9]; SiO₂ 气凝胶在催化领域中的应用, 首先应考虑它在高温时的稳定性, 这方面的研究报道目前很少。本文就 pH 值, 正硅酸乙酯的浓度及焙烧温度等条件对 SiO₂ 气凝胶的吸附等温线、孔径分布、比表面积等的影响作了比较研究。

1 实验部分

1.1 气凝胶的制备

以正硅酸乙酯 (TEOS) 为原料, 乙醇 (EtOH) 和水为溶剂, 在室温下充分搅拌使其充分混合, 加入稀盐酸和氨水作为催化剂, 调节 pH 值, 然后将混合液置于高压釜中于 80℃ 恒温 3 天, 取

收稿日期: 1997-06-09。 收修改稿日期: 1997-11-18。

国家自然科学基金资助项目。

* 通讯联系人。

第一作者: 高利珍, 男, 31 岁, 研究员, 研究方向: 新材料与多相催化。

出后用乙醇反复淋洗数次,再在室温下老化3天,将老化后的凝胶在冰箱中于-5℃冷冻一周,再在40℃抽空干燥2天,得干凝胶。

1.2 气凝胶的物性测试

1.2.1 物相测定

用DMAX型X射线衍射仪,Cu K α 射线,Ni过滤片,加速电压40 kV。

1.2.2 表面形貌观察

用JEM-100CX透射电镜观察气凝胶的表面形貌,加速电压20 kV。

1.2.3 比表面积和孔径分布的测定

在Fisons公司的Sorptomatic 1900型仪器上进行,N₂吸附,样品首先在120℃、真空度2.67×10⁻² Pa下处理10小时。

2 结果与讨论

正硅酸乙酯在乙醇介质中的水解缩合反应可写为:

水解: $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 + 4\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Si}(\text{OH})_4 + 4\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

缩合: $\text{Si}(\text{OH})_4 \longrightarrow \text{SiO}_2 \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$

总: $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{SiO}_2 \downarrow + 4\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

2.1 TEOS: EtOH: H₂O=1:4:10, pH=7.0

制得的凝胶比表面积为727.74 m²/g,孔体积为0.290 cm³/g。吸附等温线见图1,孔径分布见表1。吸附等温线类似于I型吸附等温线^[10],说明气凝胶有很多的微孔。从孔径分布可知,气凝胶的微孔,在0.5~1 nm之间约占63%,1~2 nm之间约占20.1%。

表1 孔径分布表

Table 1 Pores Distribution (TEOS: EtOH: H₂O=1:4:10, pH=7.0)

pore ranges (nm)	rel. vol. (%)	cum. vol. (%)	rel. vol. (cm ³ /g)	cum. volu. (cm ³ /g)
100-30	1.96	1.96	0.006	0.006
30-10	1.26	3.21	0.004	0.010
10-8	1.04	4.25	0.003	0.013
8-6	1.18	5.43	0.003	0.016
6-5	1.35	6.78	0.004	0.020
5-4	1.56	8.34	0.005	0.025
4-3	2.64	10.99	0.008	0.033
3-2	5.84	16.83	0.017	0.050
2-1	20.10	36.93	0.058	0.108
1-0.5	63.07	100.00	0.182	0.290
0.5-0.0	0.00	100.00	0.000	0.290

2.2 TEOS: EtOH: H₂O=1:8:20, pH=7.0

制得的气凝胶比表面积为874.43 m²/g,孔体积为1.045 cm³/g,吸附等温线见图2,孔径分布见表2。由此看出,TEOS浓度的降低,使比表面积增加,孔径分布宽化,微孔0~0.5 nm间出现一定比例,中孔(>2 nm)比例增加,吸附等温线类似于IV型等温线^[10],说明气凝胶有一定比例的中孔。

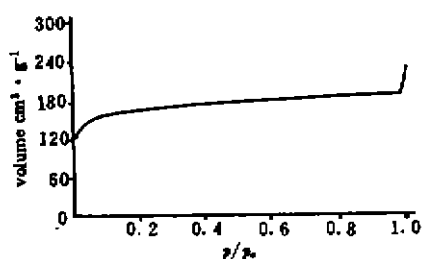


图1 吸附等温线

Fig. 1 Adsorption isothermal

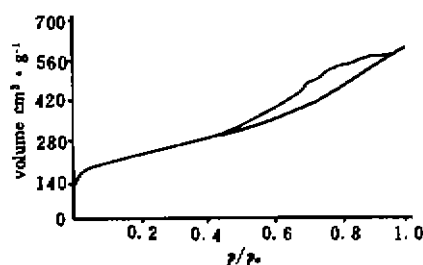
(TEOS : EtOH : H₂O = 1 : 4 : 10, pH = 7.0)

图2 吸附等温线

Fig. 2 Adsorption isothermal

(TEOS : EtOH : H₂O = 1 : 8 : 20, pH = 7.0)

2.3 TEOS : EtOH : H₂O = 1 : 4 : 10, pH = 3.0

制得的气凝胶的比表面积为 557.08 m²/g, 孔体积为 0.235 cm³/g, 孔径分布见表 3, 吸附等温线属 N 型, 说明气凝胶有发达的中孔。从孔径分布知, 在强酸性条件下合成出的气凝胶, 比表面积较小, 孔径分布宽, 孔较粗。

表2 孔径分布表

Table 2 Pores Distribution (TEOS : EtOH : H₂O = 1 : 8 : 20, pH = 7.0)

pore ranges (nm)	rel. vol. (%)	cum. vol. (%)	rel. vol. (cm ³ /g)	cum. vol. (cm ³ /g)
100—30	4.68	4.68	0.040	0.040
30—10	6.32	11.00	0.137	0.177
10—8	4.48	15.48	0.063	0.240
8—6	6.92	22.40	0.062	0.302
6—5	9.82	32.22	0.088	0.390
5—4	5.93	38.15	0.053	0.443
4—3	2.34	40.49	0.035	0.478
3—2	3.78	44.27	0.039	0.517
2—1	26.13	70.40	0.245	0.762
1—0.5	22.39	92.79	0.201	0.963
0.5—0	7.21	100.00	0.082	1.045

2.4 TEOS : EtOH : H₂O = 1 : 4 : 10, pH = 9.3

制得的气凝胶的比表面积为 895 m²/g, 孔体积为 0.214 cm³/g, 孔径分布见表 4, 吸附等温线类似于 I 型吸附等温线, 说明气凝胶有发达的微孔, 从孔径分布看, 1 nm 以下的孔明显增加, 说明在碱性条件下合成的气凝胶, 孔径较小。

表3 孔径分布表

Table 3 Pores Distribution (TEOS : EtOH : H₂O = 1 : 4 : 10, pH = 3.0)

pore ranges (nm)	rel. vol. (%)	cum. vol. (%)	rel. vol. (cm ³ /g)	cum. vol. (cm ³ /g)
100—30	10.38	10.38	0.008	0.088
30—10	28.64	39.02	0.191	0.199
10—8	3.83	42.85	0.004	0.203
8—6	11.38	54.22	0.007	0.210
6—5	7.55	61.77	0.005	0.215
5—4	4.92	66.68	0.001	0.216
4—3	4.52	71.21	0.003	0.219
3—2	10.57	81.77	0.006	0.225
2—1	14.97	96.75	0.009	0.234
1—0.5	3.25	100.00	0.001	0.235
0.5—0.0	0.00	100.00	0.000	0.235

表4 孔径分布表

Table 4 Pores Distribution (TEOS : EtOH : H₂O = 1 : 4 : 10, pH = 9.3)

pore ranges (nm)	rel. vol. (%)	cum. vol. (%)	rel. vol. (cm ³ /g)	cum. vol. (cm ³ /g)
100—30	5.04	5.04	0.011	0.011
30—10	3.17	8.21	0.007	0.018
10—8	1.11	9.31	0.002	0.020
8—6	1.34	10.66	0.003	0.023
6—5	0.79	11.45	0.002	0.025
5—4	0.75	12.20	0.002	0.027
4—3	0.88	13.09	0.002	0.029
3—2	1.40	14.49	0.003	0.032
2—1	4.69	19.18	0.010	0.042
1—0.5	59.30	78.48	0.126	0.168
0.5—0.0	21.52	100.00	0.046	0.214

2.5 焙烧温度对气凝胶比表面积、孔径分布的影响

2.5.1 TEOS : EtOH : H₂O = 1 : 4 : 10, pH = 7.0 时制得的气凝胶经 300℃焙烧 3 小时

经 300℃焙烧后的气凝胶的比表面积降至 604.49 m²/g, 孔体积为 0.235 cm³/g, 孔径分布见表 5, 气凝胶的吸附等温线属 I 型, 为微孔特征的吸附等温线, 孔径分布相对于未焙烧的, 2 nm 以下的孔径率从 83.17% 上升至 86.73%, 其中 1—0.5 nm 之间的孔有所减少, 1—2 nm 之间的孔有所上升。总的来说, 300℃焙烧后, 气凝胶的孔径分布未有大的变化。

2.5.2 TEOS : EtOH : H₂O = 1 : 4 : 10, pH = 9.3 pH = 7.0 时制得的气凝胶经 500℃焙烧 3 小时

500℃焙烧 3 小时制得的气凝胶相对于 300℃焙烧, 体积略有收缩, 基本未失重。比表面积为 419.86 m²/g, 孔体积为 0.177 cm³/g。孔径分布见表 6, 吸附等温线仍为 I 型。孔径分布, 2

nm 以下仍占 73.8%, 其中 0.5—1 nm 占 50.28%, 1—2 nm 占 23.35%, 说明气凝胶在 500℃ 焙烧后, 微孔部分仍占多数, 亦即, 气凝胶的热稳定性很好。

表 5 孔径分布表

Table 5 Pores Distribution (TEOS : EtOH : H₂O = 1 : 4 : 10, pH = 7.0, Calcinated at 300 °C for 3 h)

pore ranges (nm)	rel. vol. (%)	cum. vol. (%)	rel. vol. (cm ³ /g)	cum. vol. (cm ³ /g)
100—30	0.00	0.00	0.000	0.000
30—10	1.02	1.02	0.002	0.002
10—8	0.40	1.42	0.001	0.003
8—6	0.88	2.30	0.002	0.005
6—5	1.00	3.30	0.002	0.007
5—4	0.96	4.26	0.002	0.009
4—3	2.50	6.77	0.007	0.016
3—2	6.50	13.27	0.015	0.031
2—1	27.98	41.25	0.066	0.097
1—0.5	58.75	100.00	0.138	0.235
0.5—0.0	0.00	100.00	0.000	0.235

表 6 孔径分布表

Table 6 Pores Distribution (TEOS : EtOH : H₂O = 1 : 4 : 10, pH = 7.0, Calcinated at 500 °C for 3 h)

pore ranges (nm)	rel. vol. (%)	cum. vol. (%)	rel. vol. (cm ³ /g)	cum. vol. (cm ³ /g)
100—30	0.00	0.00	0.000	0.000
30—10	0.94	0.94	0.001	0.001
10—8	2.03	2.97	0.004	0.005
8—6	2.61	5.58	0.005	0.010
6—5	2.96	8.54	0.005	0.015
5—4	3.30	11.85	0.006	0.021
4—3	5.19	17.03	0.009	0.030
3—2	9.34	26.37	0.017	0.047
2—1	23.35	49.72	0.041	0.088
1—0.5	50.28	100.00	0.089	0.177
0.5—0.0	0.00	100.00	0.000	0.177

2.6 气凝胶的表面形貌和结构

将 300℃ 焙烧 (TEOS : EtOH : H₂O = 1 : 4 : 10) 后的气凝胶粉碎、分散, 其透射电镜照片如图 3, 为球状堆集, 粒子很小, 约 25 nm, 气凝胶的 XRD 图为一大包, 为无定形结构。

3 结 论

综上所述, 用溶胶-凝胶、水热合成及低温冷冻干燥工艺制出的 SiO₂ 气凝胶的比表面积

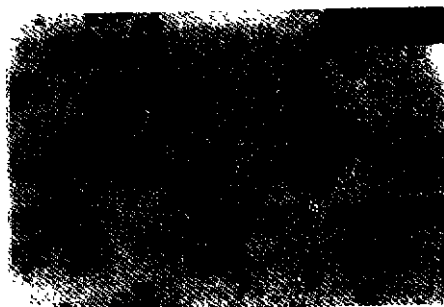


图 3 气凝胶的透射电镜照片

Fig. 3 TEM photograph of aerogel (×140,000)

并不比用超临界干燥法制得的 SiO₂ 气凝胶小,甚至有所增加^[6,7,11]。在碱性条件下制得的气凝胶孔经分布集中在 1 nm 以下。气凝胶的热稳定性也较好。

参 考 文 献

- [1] Kistler, S. S. *J. Phys. Chem.*, 1934, 38, 52.
- [2] Kistler, S. S.; Svlann, S.; Appel, E. G. *Ind. Eng. Chem.*, 1934, 26, 388.
- [3] Pajonk, G. M. *Appl. Catal.*, 1981, 72, 217.
- [4] 陈龙武、甘礼华,化学通报,1987, 6, 21
- [5] Teichner, S. J. *Rev. Phys. Appl.*, 1989, 24, 1.
- [6] Dolle, F. E.; Dallamano, J.; Elaloui, E.; Pajonk, G. M. *J. Non-Crystalline Solids*, 1995, 186, 9.
- [7] Lee, K. H.; Kim, S. Y.; Yoo, K. P. *J. Non-Crystalline Solids*, 1995, 186, 18.
- [8] Vacher, R.; Phalippou, J.; Pellous, J.; Voignier, T. (Editors), 2nd Int. *Symposium on Aerogels (ISA2)*, *Rev. Phys.*, 1989, App, 34.
- [9] Teichner, S. J.; Nicolaon, G. A.; Vicarini, M. A.; Gardes, G. E. E. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 1978, 5, 245.
- [10] 格雷格, S. J.; 辛, K. S. W. 著,高敬琮译,刘希尧校,吸附,比表面与孔隙率,化学工业出版社,1989, 206 页, 42 页.
- [11] 周 斌、王 珏、沈 军、刘海涛、蒋伟阳,无机材料学报,1996, 11(3), 520.

PREPARATION OF SiO₂ AEROGEL AND PORES DISTRIBUTION

Gao Lizhen Tang Jiaoning Li Jitao Wan Huilin Tsai Khirui

(Chemistry Department, State Key Laboratory of Solid Surface, Xiamen University, Xiamen 361005)

Yan Qiangui ChuWei Yu Zuolong

(Chengdu Institute of Organic Chemistry, The Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041)

The SiO₂ aerogel was synthesized from TEOS, EtOH and H₂O using Sol—gel, hydrothermal and low temperature drying technique depending on catalyst HCl or NH₃. The influence of the pH value of the original hydrogel, TEOS concentration and drying temperature on surface area, pore distribution of aerogel were investigated. In our experimental scope when pH=9.3, the resultant SiO₂ aerogel has higher surface area, narrower and smaller pore distribution. Having been dried in higher temperature, the surface area and pore distribution of aerogel are lower and wider.

Keywords: SiO₂ aerogel preparation pH value pore distribution