

# 氧化硅气凝胶的超临界制备及纳米结构<sup>1)</sup>

沈 军 王 珏 周 斌

(同济大学波耳固体物理研究所, 上海 200092)

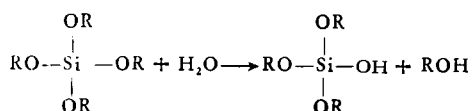
**摘要** 简要介绍了用溶胶-凝胶法制备新型功能材料氧化硅气凝胶的方法,着重阐述了氧化硅气凝胶的各种干燥过程对其纳米结构的影响,说明了超临界干燥工艺在保持气凝胶的纳米多孔结构方面的突出重要地位。同时,用比表面积测量、扫描电镜、小角X射线散射等研究了这种轻质纳米多孔非晶固态材料的结构特性,介绍了这种材料的应用前景。

**关键词** 溶胶-凝胶法,超临界干燥,纳米结构,高孔洞率

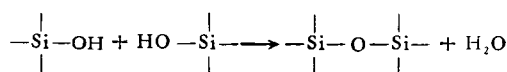
氧化硅气凝胶 (silica aerogel) 是一种轻质纳米非晶固态材料,它的孔洞率可高达99.8%以上,密度可根据需要控制在3—500 kg/m<sup>3</sup>。它的结构和性能与一般的低密度材料如海绵、泡沫塑料、棉花等有着本质区别。它具有极低的折射率 ( $n \sim 1.02$ )、小杨氏模量 ( $N \sim 10^6 \text{Nm}^{-2}$ )、低介电常数 ( $\epsilon \sim 1.1$ )、低热导率 ( $\lambda \sim 0.02 \text{wm}^{-1}\text{k}^{-1}$ )、低声传播速度 ( $C_1 \sim 100 \text{m/s}$ )、巨大的比表面积 ( $S \sim 800 \text{m}^2/\text{g}$ ) 和极强的气体吸附能力等特殊性质<sup>[1,2]</sup>。同时,它还是研究分形结构和分形子的最佳材料<sup>[3,4]</sup>。这些特殊性能几乎都来源于它的纳米多孔结构,即它的孔洞尺寸在纳米尺度范围(约1—100nm)。这种纳米多孔结构首先由溶胶-凝胶过程在溶液中形成,然后通过超临界干燥工艺获得。

## 1 纳米多孔结构的形成

氧化硅气凝胶的纳米结构首先由有机硅经水解、缩聚反应在溶液中形成。有机硅可以是正硅酸甲酯(TMOS)或正硅酸乙酯(TEOS)等,它们与水、甲醇或乙醇及适当的催化剂(盐酸或氨水)混合后,即发生水解反应,有机硅的烷氧基被逐步水解成羟基:



反应式中R为烷基。羟基形成以后即能发生缩聚反应,形成硅氧键:



水解、缩聚反应不断发生,溶液内逐渐形成许多硅酸单体及由硅氧键结合组成的氧化硅胶体小颗粒[图1(a)],这些胶体小颗粒表面具有许多自由羟基或烷氧基。随着水解、缩聚反应的进一步发生,更多的硅酸单体通过缩聚反应相互连接或连到胶体小颗粒上。这些胶体颗粒之间也通过缩聚反应相互连接,于是胶体颗粒逐步变大并相互聚集形成一个团簇[图1(b)]。这些团簇的尺寸一般在纳米量级,团簇之间再进一步相连,最终形成贯通整个容器的网络结构[图1(c)],此时溶液不能流动,处于凝胶态。经过一段时间老化,即让溶液中游离的硅酸单体、胶体颗粒、团簇等继续连到凝胶网络上;网络表面的自由羟基之间继续缩聚,形成新的硅氧键,网络结构逐步趋于稳定[图1(d)]。这个由氧化硅胶体颗粒组成的网络结构即是氧化硅气凝胶的前身,在纳米量级网络结构的周围,充满了以醇为主的溶液,在凝胶形成过程中醇是不参加反应的,它的加入是为了改变有机硅与水的互溶性及调节网络的疏密,从而最终调节气凝

1) 国家自然科学基金资助项目。

1994年7月8日收到初稿,1994年10月31日收到修改稿。

胶的宏观密度。溶胶-凝胶过程是氧化硅气凝胶纳米多孔结构形成的基础。

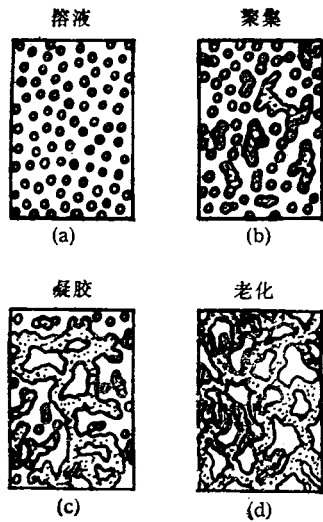


图1 溶胶-凝胶过程示意图<sup>[1]</sup>

## 2 超临界干燥工艺

要想得到气凝胶，必须设法将凝胶网络孔洞中的溶剂及反应残留物等去除掉。然而，由于孔洞尺度为纳米量级，要去除这些液态物质而保持纤细的多孔网络结构不变是极其困难的，因此选用合适的干燥工艺十分关键。超临界干燥工艺是目前获得纳米多孔气凝胶的最佳工艺。

### 2.1 传统干燥工艺及其缺陷

传统的干燥方法，即在室温或适当加热条件下让溶剂自然挥发或通过减压使其挥发，都会使凝胶的体积逐步收缩，开裂，最后碎成许多小块。这是由于凝胶孔洞中的液体在气液相交界面上有表面张力，形成强烈的毛细管收缩作用。对于半径为  $r$  的圆柱形孔洞，液体表面张力引起的毛细管收缩压强 (capillary pressure)  $\Delta p$  为

$$\Delta p = p_c = \frac{2\gamma \cos\theta}{r}, \quad (1)$$

式中  $\gamma$  为表面张力系数， $\theta$  为液面与固体壁之间的湿润角，在室温下，水和酒精的表面张力系数分别为  $0.073\text{N/m}$  和  $0.022\text{N/m}$ ，而湿润角  $\theta$

一般很小，因此由(1)式可估算出当孔洞尺寸在几纳米时，毛细管收缩压强  $\Delta p$  达到  $10^7\text{N/m}^2$ 。所以，当一块凝胶用传统工艺干燥时，在强烈的毛细管收缩力作用下，会经历三个不同的阶段：第一阶段，凝胶的体积收缩量等于从其体内挥发掉的液体体积，这一阶段液体的凹液面将保持在凝胶体的表面[图2(a)]。随着液体的挥发，凝胶体不断收缩，直到凝胶体内的固态网络基于因体积收缩而承受了足够大的压缩力，它的体积收缩量不再能维持液体的凹液面在凝胶体表面，这便进入干燥的第二阶段，在此阶段，凝胶的体积收缩量小于其体内液体的挥发量，凹液面进入到凝胶体内部[图2(b)]。由于凝胶孔洞大小不一，因此不同孔洞内凹液面造成的表面张力大小也不一。当相邻孔洞所受的张力之差大于固态网络基干的承受力时，便发生开裂[图2(d)]。因此，凝胶的开裂一般发生于干燥的第二阶段。干燥的第三阶段即凝胶大部分孔洞中的液体已挥发尽，只有少量残存在孔洞内壁及一些基干微孔中[图2(c)]，随着这些液体的挥发，孔洞将进一步发生不同程度坍塌[图3(a)]。其中微孔的坍塌消失将使原来的网络结构缩成一个个体积较大的胶体颗粒[图3(b)]。因此，干燥后获得的是孔洞率低、组成颗粒较大、密度较高、呈碎块状的干凝胶(xerogel)，而不是保持凝胶态纳米网络结构基本不变的块状气凝胶(aerogel)。这里面的关键问题是气液两相界面所导致的毛细管收缩作用。

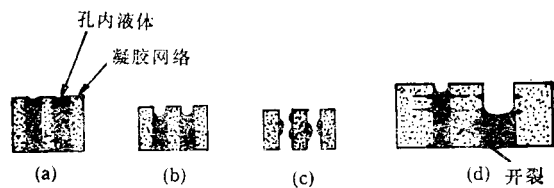


图2 传统干燥过程的三个阶段(a),(b),(c)及凝胶开裂(d)示意图

为了避免这种作用对纳米结构的破坏，必须寻找新的干燥工艺。有人设法加强老化作用以增加凝胶网络的机械强度，并减慢干燥速度，

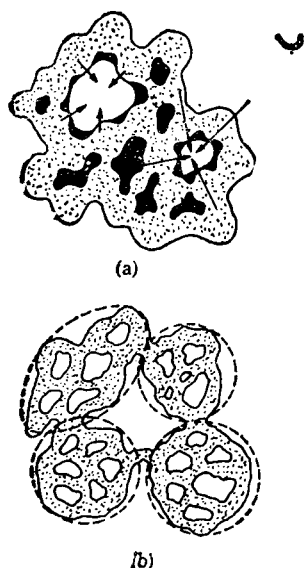


图3 干燥导致孔洞坍塌

- (a) 网络承受的毛细管作用力;
- (b) 虚线圈起部分因微孔坍塌而可能形成一个较大颗粒

但收效甚微。也有人将凝胶冷冻, 然后让其中的溶剂升华。这样气液界面的表面张力消失了, 但是由于液体冷冻固化发生相变时, 一般都含有体积变化及趋向于形成一定形状的晶体或晶粒, 因此凝胶中的网络结构难免会遭破坏。实验表明, 采用这种方式干燥能得到块状气凝胶材料, 但有开裂出现, 且最高孔洞率只有80%左右<sup>[9]</sup>, 因而并不理想。而超临界干燥工艺的引入, 从根本上解决了这个问题, 所获得的气凝胶能基本上保持凝胶态原有的固态网络结构不变, 孔洞率可达到99.8%以上。

## 2.2 超临界干燥工艺

超临界干燥工艺首先由美国的 S. S. Kistler 于1932年提出<sup>[6]</sup>。到本世纪七、八十年代, 随着纳米多孔材料在众多领域的应用, 该工艺逐步得到完善。超临界干燥工艺是利用液体的超临界现象, 即在临界点以上, 气液相界面消失, 来避免液体的表面张力。图4(a)是典型的气液相图, 图中C点为超临界点。当温度、压强大于该点温度、压强时, 气、液两相界面消失, 原液体变成超临界流体。图中带箭头的直线画出了典型的超临界干燥的温度-压力路径: 将凝胶置于高压容器中后加温加压, 直到其中的

溶剂达到超临界状态, 然后减压将溶剂释放。由于一般溶剂的临界点压强温度均很高, 所以超临界干燥必须选用合适的溶剂作为干燥介质。目前用得较普遍的是甲醇 ( $T_c = 239.4^\circ\text{C}$ ,  $p_c = 80.9\text{bar}$ ) 和液态二氧化碳 ( $T_c = 31.0^\circ\text{C}$ ,  $p_c = 73.9\text{bar}$ )。在进行超临界干燥时必须要有足够的干燥介质来维持整个干燥过程的超临界条件, 否则凝胶会有收缩和开裂出现。为防止这些弊端出现, 必要时除预先多加干燥介质外, 还用氮气对干燥缸进行预加压, 以防止加热初期干燥介质过多挥发。

不同的干燥介质有不同的特点。一般说来, 用醇类(如甲醇)作为干燥介质, 能使凝胶网络表面发生某种酯化作用, 得到的气凝胶表面具有憎水性, 因此在空气中不易吸收水份而破坏其纳米结构, 非常稳定, 能长期存放而无变化。但醇类的临界点温度、压强一般较高, 醇类又易燃, 甲醇还具有毒性, 因此用醇类作为干燥介质具有一定的危险性。另外, 用醇类作为干燥介质, 在超临界干燥过程中, 会对凝胶网络产生一定的影响, 尤其是在有水和碱性催化剂存在的情况下, 影响更大。这种影响的机理与凝胶的老化过程机理一样, 也可认为是超临界干燥过程中的高温高压加剧了凝胶网络的老化, 使凝胶网络变粗, 刚度变大, 颗粒尺寸分布变窄, 比表面积降低。这对某些气凝胶的制备不利。

使用液态二氧化碳作为干燥介质比较完全可靠, 它的临界点温度接近室温, 且无毒、不可燃, 但在干燥前有一个比较费时的溶剂替换过程。一般先将样品置于干燥缸内, 使其浸没于无水乙醇或丙酮中, 然后降温至接近零度, 再从上部充入液态二氧化碳, 并打开底部排泄阀, 实行溶剂替换, 这需要比较长的时间。当溶剂全部替换成液态二氧化碳后, 关闭所有阀门进行加温, 使达到超临界条件, 维持数小时后缓慢放掉  $\text{CO}_2$  气体, 温度降至室温后取出干燥缸内剩下的固态物质, 此即结构未遭破坏的纳米多孔材料——气凝胶。图4(b)为典型的以液态二氧化碳为干燥介质的超临界干燥过程中干燥缸内

的压强随时间的变化。可见一次干燥约需40h,其中溶剂替换时间可因样品大小不同而作适当调整,样品大,所需时间也长。用液态二氧化碳作干燥介质通常能较好地保持凝胶态的纳米结构,但由于所得气凝胶的表面具有较强的亲水性,很容易吸附空气中的水气,因此放置久了会因吸水而逐渐变乳白色,严重时还会出现开裂。吸附的水气一般可通过加热(100—250℃)来去除而不会影响其纳米结构。

用不同的干燥介质进行超临界干燥各有利弊,因此必须根据不同的样品需求合理进行取舍。

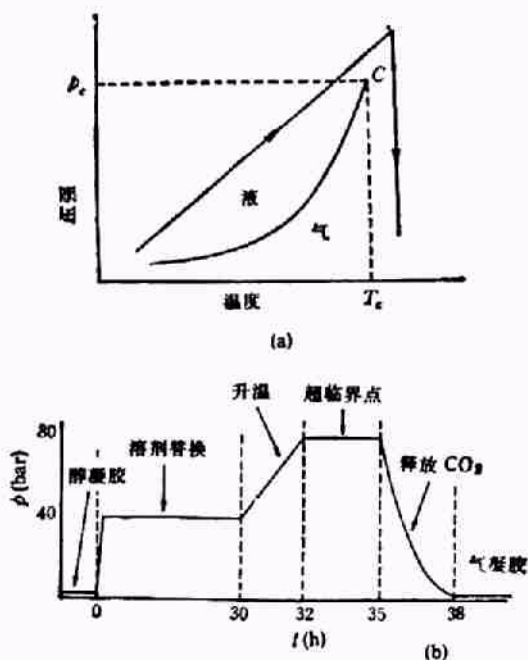


图4 超临界干燥过程  
(a) 气液相图与超临界干燥过程的温度-气压路径;  
(b) 二氧化碳为干燥介质的超临界干燥过程

### 3 纳米结构观测

经超临界干燥获得的氧化硅气凝胶外观为透明或乳白色半透明块状固体,在自然光下略微带有蓝色,这是由于其纳米结构导致了强烈的瑞利散射。而普通干燥条件下获得的干凝胶呈玻璃样碎块,密度较大。图5是同种凝胶分别经过普通干燥和超临界干燥得到的干凝胶和

气凝胶的 SEM 照片(采用 Cambridge S360 扫描电镜拍摄)。气凝胶呈典型多孔结构,孔径约在几十到几百 nm,而干凝胶则由线度约为 150nm 的胶体颗粒堆积而成,凝胶态时的多孔网络结构已不复存在。可见干燥过程对纳米结构的影响是非常大的,由于气凝胶呈多孔网状结构,所以密度很小,比表面积很大。由一般溶胶-凝胶过程可获得密度为 50—500kg/m<sup>3</sup> 的气凝胶,而使用两步法<sup>[7]</sup> 可将密度下限扩展到 3kg/m<sup>3</sup>,几乎接近空气的密度。用布鲁瑞厄-埃梅特-泰勒(BET)法测定其表面积,采用 micromeritics Flowsorb II 2300 N<sub>2</sub> 气吸/脱附仪,测得气凝胶的比表面积为 200—800m<sup>2</sup>/g,且一般密度小者比表面积较大。

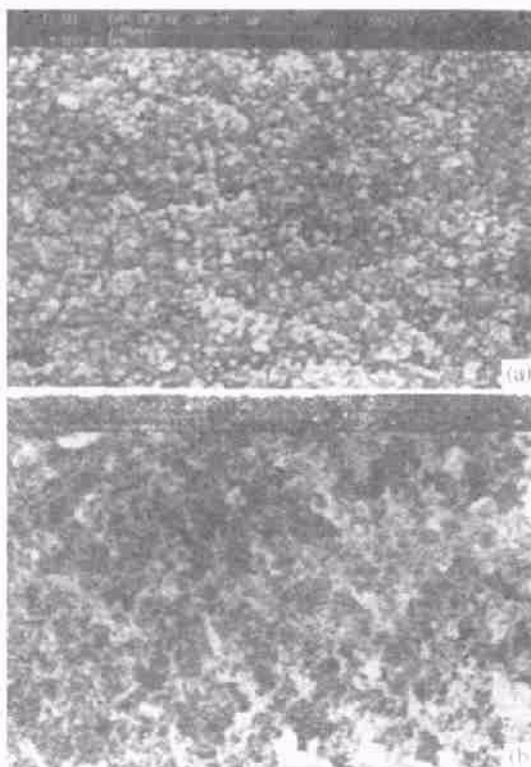


图5 干凝胶(a)与气凝胶(b)微结构的观察(SEM)

小角 X 射线散射(SAXS)是测量气凝胶结构的有效手段,用它可以获得组成气凝胶的胶体颗粒(或网络直径)的分布<sup>[8]</sup>,可以获得气凝胶结构的一些特殊性质(如分形结构等)<sup>[9]</sup>。图6为碱性条件下制备的气凝胶(密度为 140 kg/m<sup>3</sup>)的小角 X 射线散射图谱(X 射线波长

1.54 Å)。由图中渡越点 A 对应的波矢可估算出其关联长度(即孔洞的平均孔径)  $\xi$  为 100 nm, 由渡越点 B 对应的波矢可估算出其平均胶体颗粒度  $a$  约为 20 nm, 由图中曲线 AB 段及 BC 段的斜率可推知其体分形维数约为 1.8, 面分形维数约为 2.2, 经拟合该气凝胶的胶体颗粒线度分布在 5—60 nm (如表 1 所示)。实验表明, 气凝胶的胶体颗粒线度一般为几到几十 nm, 关联长度约为上百 nm, 而结构上的分形行为与制备过程中的催化剂有关。一般碱性条件下制备的气凝胶, 分形维数较小 (1.7—1.8), 具有分形结构的尺度范围较窄 ( $\xi/a \sim 5$ ); 而中性或酸性条件下制备的气凝胶, 分形维数较大 (2.2—2.4), 具有分形结构的尺度范围较广 ( $\xi/a \sim 10$ )。

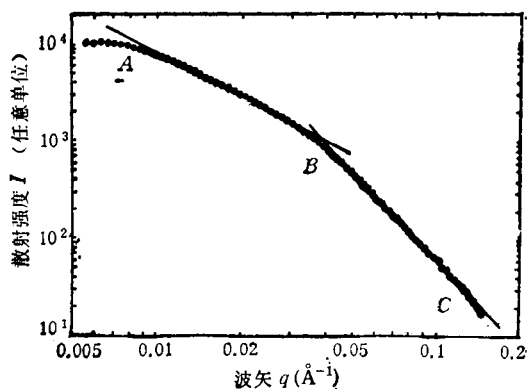


图 6 碱性条件下制备的气凝胶 ( $\rho = 140 \text{ kg/m}^3$ ) 的小角 X 射线散射图谱

表 1 由小角 X 射线散射图谱拟合出的胶体颗粒分布情况

直径 (nm)	4.897	11.215	19.803	25.602	40.993	57.348
百分比	51.1	33.3	8.4	4.6	2.1	0.5

#### 4 前景展望

具有纳米多孔结构的氧化硅气凝胶作为一

种新型的功能材料在许多领域显示出广阔的应用前景。可调的低折射率使它用于切伦科夫探测器中<sup>[10]</sup>, 很大的比表面积和纳米多孔结构使它成为良好的催化剂、催化剂载体及气体过滤剂等<sup>[11]</sup>, 低声传播速度及低声阻抗使它成为良好的声阻抗耦合材料<sup>[12]</sup>, 低热导率使它成为高效无害的隔热材料<sup>[13]</sup>, 低介电常数使它可望成为新一代高速计算机的集成块衬底材料等。因此, 它的制备与研究意义重大, 而超临界干燥工艺在获得纳米多孔结构方面具有决定性重要作用, 该工艺在新材料的研究与制备方面也颇具前景。据最近报道, 用超临界干燥工艺制备的纳米多孔硅还具有良好的室温发光性能<sup>[14]</sup>。

本课题得到了德国大众汽车厂基金会及中国工程物理研究院院外基金的资助, 德国维尔兹堡大学物理所的 J. Fricke 教授对本课题给予了极大的支持和帮助, 在此一并表示衷心的感谢。

#### 参 考 文 献

- [1] 王珏, 材料导报, 72(1993), 36.
- [2] R. Reisfeld et al., Chemistry, Spectroscopy and Applications of Sol-Gel Glasses, Spriger-Verlag, Heidelberg, (1992), 37.
- [3] 冯端, 物理学进展, 11(1991), 127.
- [4] D. W. Schaefer and K. D. Keefer, Phys. Rev. Lett., 56 (1986), 2199.
- [5] E. Degn Egeberg and J. Engell, Revue de Physique Appliquée, Colloque, C4 (1989), 23.
- [6] S. S. Kistler, Nature, 127 (1931), 741.
- [7] T. M. Tillostson and L. W. Hrubesh, J. Non-Cryst. Solids, 145 (1992), 44.
- [8] 诸琢雄等, 材料科学与工程, 11(1993), 55.
- [9] R. Vacher et al., Phys. Rev. B, 37 (1988), 6500.
- [10] I. L. Rasmussen, Revue de Physique Appliquée, Colloque, C4 (1989), 221.
- [11] G. M. Rajonk, Applied Catalysis, 72 (1991), 217.
- [12] R. Gerlach, O. Kraas and J. Fricke, J. Non-Cryst. Solids, 145 (1992), 227.
- [13] X. Lu et al., J. Non-Cryst. Solids, 145 (1992), 207.
- [14] L. T. Canham et al., Nature, 368 (1994), 133.