

常压干燥制备二氧化硅气凝胶*

吴国友¹ 程璇^{1,2,*} 余煜玺^{1,2} 张颖^{1,2}(1. 厦门大学材料学院 材料科学与工程系 厦门 361005;
2. 厦门大学 福建省特种先进材料重点实验室 厦门 361005)

摘 要 二氧化硅气凝胶是典型的纳米多孔轻质材料,由于具有独特的性能并在许多领域存在潜在的应用价值而受到广泛关注。二氧化硅气凝胶的制备传统上采用超临界干燥工艺,但此工艺成本高、工艺复杂而且具有一定的危险性。为了实现二氧化硅气凝胶的大批量生产和商品化应用,研究低成本常压干燥制备技术非常必要。目前常压干燥制备工艺已取得了较大进展,本文主要介绍了二氧化硅气凝胶的常压干燥制备方法及其特点,并概述了二氧化硅气凝胶复合材料制备的最新研究进展。以纤维和聚合物为增强体的二氧化硅气凝胶复合材料改善了气凝胶的力学性能,进一步拓宽了其应用范围。

关键词 二氧化硅气凝胶 合成制备 常压干燥 复合材料

中图分类号: O648.18; TB383 文献标识码: A 文章编号: 1005-281X(2010)10-1892-09

Preparation of Silica Aerogels via Ambient Pressure Drying

Wu Guoyou¹ Cheng Xuan^{1,2,*} Yu Yuxi^{1,2} Zhang Ying^{1,2}

(1. Department of Materials Science and Engineering, College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China; 2. Fujian Key Laboratory of Advanced Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract Silica aerogels are the lightest materials with a typical interconnected nanostructure. They have received much attention due to their extraordinary properties and their potential applications in many fields. Conventionally silica aerogels have been made by supercritical drying process which is complicated, expensive and unsafe to a certain extent. In order to promote the production of silica aerogels on a large scale and for commercial applications, it is urgently necessary to probe the preparing technique of silica aerogels via ambient pressure drying at a reasonable cost. In recent years, significant developments in the ambient pressure drying technique have been achieved. This article gives an overview of the recent research progresses in preparation methods of silica aerogels via ambient pressure drying technique and the most updated information in preparation of silica aerogel composite materials. Silica aerogel composite materials reinforced by fiber and polymer improve the mechanical properties and further widen the application areas of silica aerogels.

Key words silica aerogels; preparation; ambient pressure drying; composite materials

Contents

- | | |
|------------------|---------------------------------------|
| 1 Introduction | 2.1 Drying principle |
| 2 Drying methods | 2.2 Supercritical drying technique |
| | 2.3 Ambient pressure drying technique |
| | 3 Silica aerogel composites |

收稿: 2010 年 2 月, 收修改稿: 2010 年 5 月

* 国家自然科学基金项目 (No. 50532010) 和福建省自然科学基金项目 (No. 2009J05133) 资助

** Corresponding author e-mail: xcheng@xmu.edu.cn

- 3.1 Silica aerogel composites reinforced by fiber
 3.2 Silica aerogel composites reinforced by polymer
 4 Summarization

1 引言

二氧化硅气凝胶是一种由纳米量级颗粒相互聚合形成的连续三维网络结构,孔隙中充满空气介质的高分散轻质多孔非晶态材料。二氧化硅气凝胶具有高比表面积、高孔隙率、高热绝缘性、低密度、超低介电常数以及低折射系数等优异性能,且性能可随着对结构的控制而具有连续可调性。二氧化硅气凝胶在热绝缘、催化、节能环保、石油化工、药物释放、航空航天等领域具有广阔的应用前景^[1-2],已作为隔热保温材料、催化剂及载体、声阻抗耦合材料、Cherenkov 探测器等材料得到应用^[3-5]。

二氧化硅气凝胶的制备主要包括溶胶-凝胶过程和湿凝胶的干燥处理两个步骤。干燥处理是制备气凝胶的关键步骤,通过合理干燥可使湿凝胶结构孔隙中溶液被空气所取代排出,避免凝胶网络结构的坍塌和破坏。由于传统的超临界干燥是在高温高压环境下进行,能耗高、危险性较大、设备复杂且昂贵等因素限制了气凝胶通过此技术连续大规模化生产。因此,采用常压干燥技术来替代超临界干燥技术,并对常压干燥制备方法中涉及的各种关键科学问题进行研究,对降低气凝胶制备成本、缩短周期及工业化生产和拓宽应用领域具有重要的学术价值和应用价值。本文对近年来二氧化硅气凝胶的常压制备方法及其各自特点进行了概述,同时介绍了二氧化硅气凝胶复合材料制备的最新研究进展。

2 干燥方法

2.1 干燥原理

多孔气凝胶的干燥过程是把残留在湿凝胶内部的溶剂及少量催化剂排出并保持凝胶结构骨架不坍塌,孔洞结构不受到破坏,最终得到具有优异性能的气凝胶材料。干燥也是凝胶收缩及变形的推动力,干燥过程中孔隙液体蒸发使固相暴露出来,固-液界面被能量更高的固-气界面所取代,为阻止体系能量增加,孔内液体将向外流动覆盖固-气界面。由于蒸发使液体体积减少,因此气-液界面必须弯曲才能使液体覆盖固-气界面,弯曲液面导致了毛细管力的存在^[6]。

假设凝胶的孔为圆柱孔,根据 Young-Laplace 公式,毛细孔中液体弯曲液面附加压力 p 可表示为

$$p = - \frac{2\gamma\cos\theta}{r_m} \quad (1)$$

式中 γ 为气-液界面能(毛细管力); θ 为接触角; r_m 为孔半径。干燥过程中 p 作用于孔隙液体,使液体产生压缩应力,液体从孔隙蒸发时凝胶网络骨架会发生收缩;当内部孔表面应力超过骨架强度时,凝胶将发生变形,碎裂随之发生。由式(1)可知,通过增大孔隙半径和固液相接触角、减少溶剂表面张力等手段可以达到减小孔隙液体蒸发时产生的孔洞毛细管力,达到防止或减少在干燥时发生收缩变形而导致结构碎裂坍塌的可能^[7],能够获得高孔隙率、低密度的气凝胶。这也为研制新的干燥技术提供了基本理论依据。

2.2 超临界干燥工艺

超临界干燥技术是制备气凝胶的传统工艺技术,其基本原理是:当温度和压力达到或超过液体溶剂介质的超临界值时,湿凝胶孔洞中的液体无须形成气液界面而直接转化为无气液相区的流体,此时孔洞表面气液界面消失,表面张力变得很小甚至消失。当超临界流体从凝胶排出时,不会导致其网络骨架的收缩及结构坍塌,可得到具有凝胶原有结构的块状纳米多孔气凝胶材料。超临界干燥一般采用醇类有机溶剂等作为干燥介质,在高压高温环境下形成气凝胶。表 1 比较了常用干燥介质的超临界状态物理参数。与醇类有机溶剂相比,二氧化碳的临界点温度较低,可在常温下进行湿凝胶的超临界干燥^[8],降低了操作危险性。虽然采用超临界干燥工艺能避免孔隙中毛细管力的破坏,获得较为理想的气凝胶材料,但其工艺复杂、设备成本高、高温高压环境操作较危险等极大限制了二氧化硅气凝胶的商品化生产。因此,研究低成本、非超临界干燥的常压干燥法制备二氧化硅气凝胶非常必要^[9]。常压干燥制备二氧化硅气凝胶不仅降低了设备成本和操作

表 1 常用干燥介质的超临界状态参数

Table 1 Drying medium parameters in supercritical state

drying medium	boiling point (°C)	critical parameter		
		T (°C)	P (MPa)	ρ ($\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)
H ₂ O	100.0	374.1	22.05	0.322
C ₂ H ₅ OH	78.3	243.0	6.38	0.276
CH ₃ OH	64.6	239.4	8.10	0.272
isopropanol	82.2	235.1	4.76	0.273
<i>n</i> -propanol	97.2	263.5	5.17	0.275
C ₆ H ₆	80.1	288.9	4.89	0.302
CO ₂	78.5	31.2	7.38	0.468
N ₂	33.4	135.2	11.48	0.236
N ₂ O	-88.5	36.5	7.27	0.454

危险,而且所用设备简单且可连续生产。近些年,国内外研究者对常压干燥制备性能优异的二氧化硅气凝胶进行了大量研究,取得了一定的进展。

2.3 常压干燥工艺

常压干燥工艺的基本原理是首先用一种或多种低表面张力的溶剂替换湿凝胶中的孔隙溶液并通过改性使凝胶表面疏水化,防止在干燥过程中发生过度收缩变形和结构破坏^[10,11]。研究表明,网络增强及表面改性方法可以减小或消除气凝胶的碎裂程度,经合理常压干燥得到的二氧化硅气凝胶性能与通过超临界干燥工艺得到的基本一致。

常压干燥工艺的关键在于干燥前对湿凝胶的有效处理,一般可通过以下几种措施来进行:(1)增加凝胶网络的骨架强度,采用表面张力小的溶剂置换,减少凝胶干燥时孔洞间毛细管力的破坏;(2)增大凝胶的孔径并使之大小均匀,在溶胶到凝胶过程中通过加入控制干燥的化学添加剂^[12,13],如甲酰胺、乙酰胺、二甲基甲酰胺、甘油等来改善凝胶中孔洞均匀性,减少干燥时产生的内应力差;(3)二氧化硅颗粒表面改性,有效防止凝胶干燥时骨架颗粒表面羟基发生不可逆缩聚而引起收缩;(4)采取有机高聚物的骨架交联强化^[14],增强骨架结构强度。在此基础上研究者开发了多种常压制备方法,以下将进行简要的综述。

2.3.1 网络增强法

网络增强法是采用低表面张力溶剂经多次交换和长时间的老化处理来增强凝胶的骨架结构,并在常压下干燥制得二氧化硅气凝胶。目前用于凝胶网络增强的方法包括在母液中陈化湿凝胶或将凝胶浸入硅烷混合溶液中进行强化^[15-17]。Haereid等^[18,19]发现凝胶在母液中强化后渗透性增强,有利于溶剂干燥,而且老化过程增大了团簇和颗粒尺寸,最终得到比表面积约为 $700\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的低密度二氧化硅气凝胶。湿凝胶在老化过程中发生的结构变化对气凝胶性能有直接的影响,凝胶网络越坚硬,所承受毛细管压力的能力越强,越易干燥。延长老化时间可以增强硅凝胶的骨架结构,而提高老化温度则可缩短老化周期。最近,He等^[20]采用密封的高压釜在 100°C 下用正硅酸乙酯/无水乙醇混合溶液浸泡老化二氧化硅湿凝胶,实验发现在高于常温和高压下老化有利于提高凝胶的网络交联程度,提高骨架强度,所得到的气凝胶孔体积和孔径大小是常温下用纯乙醇溶液老化得到的气凝胶性能的两倍,而且气凝胶整体性较好。

虽然网络增强法可以有效增强骨架强度,但存在老化处理周期较长,较难得到理想性能(超低密度、高孔隙率)的气凝胶材料等问题,目前尚未推广使用。

2.3.2 多步溶剂交换-表面改性法

多步溶剂交换-表面改性法制备二氧化硅气凝胶是目前研究最多的常压制备方法。该方法在凝胶形成后采用低表面张力的溶剂多次替换湿凝胶孔洞中的水相溶液,之后进行表面改性处理使凝胶表面硅羟基烷基化,改性后孔洞表面嫁接疏水基团,水相被排出,毛细管力将减小,避免干燥时凝胶过度收缩和结构坍塌,最后经常压干燥制得二氧化硅气凝胶。对凝胶表面进行羟基烷基化处理不仅可有效防止结构的破坏,而且得到的气凝胶呈疏水性,可避免在使用中受到环境水分的影响,提高气凝胶的性能稳定性。图1是以三甲基氯硅烷(TMCS)为表面改性剂的改性过程反应示意图。

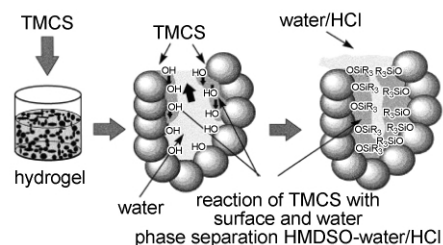


图1 表面改性过程反应示意图^[21]

Fig. 1 Schematic presentation of the reactions occurring during the modification process^[21]

利用非水溶剂替换湿凝胶中乙醇水溶液后再用TMCS改性处理,可制得密度低至 $0.15\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$ 的疏水性气凝胶^[22,23]。通过增大湿凝胶中固相结构和溶剂的接触角可以减小毛细管压力,使干燥过程中几乎可以完全保持湿凝胶的原有结构,而将湿凝胶中的固相骨架和分子式为 R_xMX_y (M为氧化物中的金属,R为有机基团,X为卤素)的化合物反应,增大了表面水接触角^[24]。将湿凝胶经乙醇-庚烷溶剂系列交换、TMCS改性,并在常压下干燥可得到性质与气凝胶相似的二氧化硅干凝胶(密度 $0.2\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,孔隙率90%)^[25]。研究发现,干凝胶的比表面积和孔隙体积随热处理温度升高而增大,在 350°C 处理下比表面积和孔体积达到最大值,分别为 $1050\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $3.2\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$,而且在氮气气氛下热处理后干凝胶呈现疏水性,在空气中热处理后呈现亲水性。采用TMCS对湿凝胶进行表面改性来阻止干燥过程中凝胶表面羟基发生聚合反应及产生收缩,经

350℃ 处理后,可常压制备无裂纹的 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 气凝胶,其热导率为 $0.013 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ^[26],可作为热绝缘材料。

Wei 等^[27]以正硅酸乙酯为硅源通过近一个月多次的溶剂交换和表面改性,得到块状二氧化硅气凝胶,孔隙率 97%,密度约 $0.07 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,热导率 $0.036 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。Rao 等^[28]采用带有不同数量疏水基团的硅烷分别对水玻璃为硅源的醇凝胶在 200℃ 下进行改性处理,研究了不同硅烷改性剂对气凝胶的疏水性和相关物理性能的影响。结果发现,相对于只有一个或两个疏水基团,经带有三个甲基基团的硅烷试剂改性后的气凝胶具有最小的体积收缩率、密度、折射系数和最大的孔体积、孔隙率,水接触角可达 150° ,呈超疏水性。

图 2 是传统多步溶剂交换-表面改性法合成二氧化硅气凝胶的工艺示意图。由于多步溶剂交换-表面改性法能得到性能良好、较完整的块状二氧化硅气凝胶,目前在常压制备上多采用此工艺进行干燥前的处理,但整个制备过程周期太长,工艺繁琐,消耗溶剂量过多,很大程度上限制了其实际应用。目前,在改性过程中所涉及到的反应机理以及影响因素有待深入研究,特别是对反应的原位跟踪以及对气凝胶性能、结构变化等影响因素的分析还未见系统性报道。

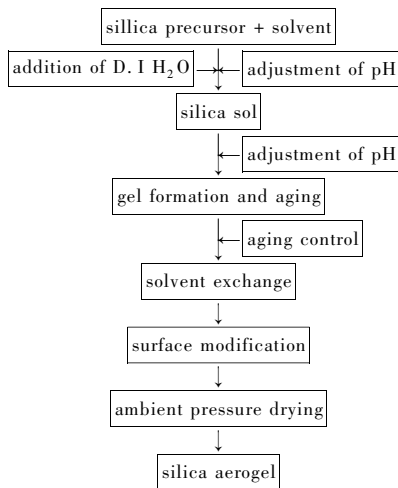


图 2 多步溶剂交换-表面改性法合成示意图

Fig. 2 Flowchart of the preparation of silica aerogel using surface modification via ambient pressure drying

合适的改性剂是常压干燥制备二氧化硅气凝胶过程中进行改性处理的关键。表面改性剂一般选择带有甲基、乙基、苯基等疏水基团,常用的表面改性剂多为硅烷偶联剂。表 2 汇总了制备二氧化硅气凝

胶所使用的表面改性剂及其分子式。目前对于改性剂的选用还仅局限于硅烷试剂方面,开发出更加适合工业化使用的表面改性剂,将进一步降低生产成本,促进二氧化硅气凝胶的广泛应用。

表 2 制备二氧化硅气凝胶常用的表面改性剂及分子式

Table 2 The molecular formula of surface modification agents

surface modifier	logogram	molecular formula
methyltrimethoxysilane	MTMS	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
methyltriethoxysilane	MTES	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$
ethyltriethoxysilane	ETES	$(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$
trimethylchlorosilane	TMCS	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$
phenyltriethoxysilane	PTES	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$
dimethylchlorosilane	DMCS	$(\text{CH}_3)_2\text{SiHCl}$
trimethylethoxysilane	TMES	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$
trimethylbromosilane	TMBS	$(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}$
trimethylmethoxysilane	TMMS	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)$
tetramethylsilane	TMS	$(\text{CH}_3)_4\text{Si}$
dimethyldimethoxysilane	DMDMS	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$
dimethyldiethoxysilane	DMDEOS	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$
hexamethyldisiloxane	HMDSO	$(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$
bis(trimethylsilyl) acetamide	BTSA	$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{CH}_3\text{CNO}$
hexamethyldisilazane	HMDZ	$(\text{CH}_3\text{Si})_2\text{NH}$

2.3.3 一步溶剂交换-表面改性法

一步溶剂交换-表面改性法是最新研制的气凝胶制备方法,也是合成周期相对较短的方法之一。该方法对凝胶孔结构中溶剂交换的同时也进行表面改性处理,达到较快制备疏水气凝胶的目的。图 3 是一步溶剂交换-表面改性法制备二氧化硅气凝胶示意图。

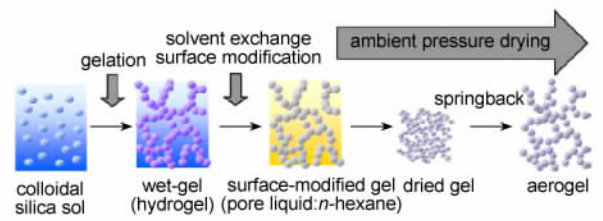


图 3 一步溶剂交换-表面改性法合成过程示意图^[29]

Fig. 3 Schematic representation of one step solvent exchange-surface modification of overall synthetic process for silica aerogels by ambient pressure drying^[29]

为了避免多步溶剂交换周期较长和消耗较多溶剂的问题, Schwertfeger 等^[21]最先采用 TMCS/HMDSO 混合溶液浸泡水凝胶,通过混合液和水凝胶之间的系列反应一步完成溶剂交换和表面改性,经常压干燥获得了孔隙率大于 85% 的二氧化硅气凝胶。但此方法较难获得均匀的体状气凝胶,而且改性过程完成程度较难掌握。Lee 等^[30]以水玻璃为硅

源 ($\text{SiO}_2 = 8\text{wt}\%$, $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2 = 1:3.3$), 经离子交换得到硅凝胶, 并将湿凝胶浸入到异丙醇/TMCS/正己烷改性溶液中, 通过一步溶剂交换-表面改性合成了无裂纹块状二氧化硅气凝胶。湿凝胶在改性前后体积有明显的“弹性回复”(图 4), 所得到的气凝胶具有较好的疏水热稳定性。

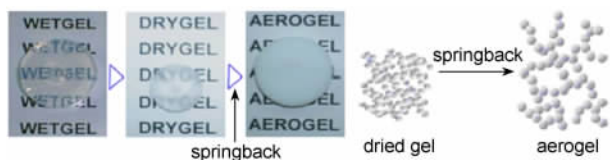


图 4 改性前后气凝胶“弹性回复”现象^[2]

Fig. 4 The spring-back phenomena^[2]

Shi 等^[31]采用乙醇/TMCS/庚烷混合改性溶液对二氧化硅湿凝胶同时进行溶剂交换和表面改性处理, 常压干燥得到气凝胶。经改性后的二氧化硅气凝胶密度 $0.128\text{--}0.136\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 孔隙率 $93.8\%\text{--}94.2\%$, 比表面积 $559\text{--}618\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。Wang 等^[32]以水玻璃 ($\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2 = 1:3.1$) 为前驱体, 采用乙醇/TMCS/正己烷混合改性溶液对凝胶进行改性并在常压干燥制备二氧化硅气凝胶, 研究了不同比例 $V_{\text{TMCS}}/V_{\text{hydrogels}}$ 对二氧化硅气凝胶性能的影响, 并采用经 $V_{\text{TMCS}}/V_{\text{hydrogels}} = 100\%$ 改性后的二氧化硅气凝胶颗粒为填充剂, 测得在 $30\text{--}60^\circ\text{C}$ 时气凝胶的热导率可低至 $0.03\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。但该方法使用的改性剂量较多, 没有精确的控制化学计量比, 得到的气凝胶大部分为碎裂后颗粒样品, 其工艺有待进一步优化。Bhagat 等^[33]在水玻璃溶液中直接加入一定量的硝酸和 HMDZ 试剂使体系直接凝胶, 一步内实现溶剂交换、表面改性和离子交换等过程, 最终得到疏水二氧化硅气凝胶粉体, 制备周期可缩短至 5h, 得到的气凝胶粉体水接触角达到 150° 。最近, Gurav 等^[34]同样以水玻璃为原料, 采用蒸馏的方式将硅源及溶剂与 Na^+ 分离并冷却得到水凝胶, 再用甲醇和正己烷进行溶剂交换并采用 TMCS 进行表面改性, 之后在 200°C 下常压干燥得到二氧化硅气凝胶。该方法采用蒸馏方式去除 Na^+ 比通过离子交换树脂交换所需时间更短。

一步溶剂交换-表面改性法的优点是工艺较为简单, 时间短, 所用试剂相对较少, 而且改性溶剂可部分循环使用。其不足之处是改性过程易受环境温度的影响, 需精确控制化学反应过程, 改性过程中有机基团分布不规则, 分布状态不易控制, 较难得到整体性好的块状气凝胶。一般会在表面改性处理阶

段产生裂纹, 可能原因有两个: 一是由于在反应时湿凝胶本身结构孔洞的不均匀产生应力相对集中导致微裂纹的产生; 二是在改性时用其他溶剂替换原母液, 由于两者与孔洞表面的接触角差异导致产生过大的表面张力梯度差进而对湿凝胶脆弱骨架形成破坏。需要指出的是, 一步溶剂交换-表面改性法大都采用 TMCS 作为改性剂, 其他表面改性剂还未得到普遍使用; 改性剂的用量未进行量化而且改性过程的可操作性也有待提高。目前有关一步溶剂交换-表面改性常压干燥工艺合成二氧化硅气凝胶的研究报道还很少, 研究不系统, 其制备工艺的优化以及相关反应机理有待进一步分析和论证。

2.3.4 共前驱体改性法

共前驱体改性法是采用带有疏水基团的硅烷为硅源或者以两种不同硅烷共同作为硅源 (其中一种带有疏水基团), 通过溶胶-凝胶过程和常压干燥直接制备疏水二氧化硅气凝胶。此方法能在形成凝胶的同时引入疏水基团, 并与在骨架孔洞表面的硅羟基发生反应, 达到体状改性; 而且在湿凝胶形成后无需表面改性处理可直接得到气凝胶。

Rao 课题组^[35,36]采用甲基三甲氧基硅烷为硅源前驱体, 通过超临界干燥制备出高弹性疏水二氧化硅气凝胶, 该材料具有的超疏水性 (接触角 $>160^\circ$) 和高弹性等性质, 尤为引人注目。随着甲醇/甲基三甲氧基硅烷摩尔比 (M) 的增加, 气凝胶密度随之降低; 同时随着气凝胶密度的降低 ($100\text{--}40\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$), 其杨氏模量也随之降低 ($14.11 \times 10^4\text{--}3.43 \times 10^4\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$), 该气凝胶的疏水稳定性温度达到 530K 。在此基础上, Bhagat 等^[37]同样以甲基三甲氧基硅烷作为前驱体, 通过溶剂交换和常压干燥制得二氧化硅气凝胶粉末, 通过调节 M 值来优化配比, 得到的气凝胶比表面积和密度分别为 $520\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $0.062\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 平均孔径集中在 $4.5\text{--}12.1\text{nm}$, 水接触角达到 152° 。Bhagat 等^[38-40]也尝试采用水玻璃为硅源, 在离子交换后得到的硅酸溶液中加入 TMCS 和 HMDSO 等作为共前驱体, 经常压干燥制得疏水气凝胶。该气凝胶热稳定性超过 500°C , 但是样品为白色颗粒粉体, 基本性质一般。

共前驱体改性法制备二氧化硅气凝胶的最大优点是对气凝胶体状改性, 疏水基团相对均匀地分布在气凝胶骨架结构中, 可制备出整体疏水和性能良好的气凝胶材料, 在制备工艺上, 共前驱体改性法制备周期较短, 工艺过程简单。采用共前驱体法制备气凝胶对疏水基团的引入量有一定限度, 过量的

疏水基团将影响溶胶-凝胶过程,反而较难形成具有一定强度的气凝胶,这也是采用此方法合成出来的样品大都呈粉末状的原因之一。目前共前驱体改性制备二氧化硅气凝胶的研究主要集中在超临界干燥条件下^[41,42],常压下制备的报道较少,对于此方法的相关实验工艺优化、反应过程、结构变化等研究也未见报道。

2.3.5 二次表面改性法

二次表面改性法是本课题组结合共前驱体改性和一步溶剂交换-表面改性的各自特点而提出的一种常压制备二氧化硅气凝胶的方法。该方法采用两种或两种以上硅烷(其中一种带有疏水基团)共同作为硅源,以溶胶-凝胶法制得湿凝胶,经快速老化处理并采用一定配比的多疏水基团硅烷混合改性溶液对样品进行二次改性,最后经常压干燥制得块状二氧化硅气凝胶。此方法工艺简单,重现性较好,设备成本低。

二次表面改性法在硅源中引入带有疏水基团共前驱体,使凝胶结构中硅氧骨架与疏水基团共存,达到体状改性并有效减小孔壁间的表面张力,形成骨架带有疏水基团的湿凝胶^[43]。湿凝胶形成后由于孔洞中仍有表面张力大的水相溶液,干燥时凝胶结构将出现较大幅度收缩并产生微裂纹,直接影响气凝胶的性能。与共前驱体改性法相比,二次表面改性法在形成湿凝胶后优化了老化过程,并采用二次改性工艺,在一定配比的混合改性溶液中再次对湿凝胶进行改性,最终在常压干燥下制得二氧化硅气凝胶,其中老化处理加快了凝胶的缩聚反应,提高了骨架强度。二次表面改性法使凝胶孔表面的羟基基团与改性液进行反应并被疏水基团所取代,体系由亲水变为疏水;改性的同时也进行了溶剂替换,孔洞中表面张力大的水相溶液被表面张力小的溶剂所替换,在常压下可制备出性能与超临界干燥样品性能相似的气凝胶块体。结果表明,所得到的气凝胶孔隙率 85%—95%,密度 $0.1\text{—}0.3\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,比表面积 $800\text{—}1\ 050\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,水接触角达 $140\text{—}160^\circ$,呈超疏水性。在二次改性中,不同硅烷偶联剂本身结构和性质的不同会直接影响改性凝胶的性能,所以选择合理种类和用量的硅烷改性剂尤为重要;同时,前后两次使用的偶联剂也要具有较好的相容性,避免彼此发生反应而削弱了改性效果。

总之,常压干燥制备二氧化硅气凝胶无论从合成工艺还是性能优化上都已经取得了一定突破,这将推进气凝胶的大批量生产和工业化应用,有助于

实现在低成本和安全环境下制备气凝胶材料。在基础研究方面,伴随反应过程的化学反应机理,特别是改性过程的研究有待深入,同时,对气凝胶的孔洞控制、结构模拟等研究也有待展开。

3 二氧化硅气凝胶复合材料

在二氧化硅气凝胶的研究上,除了在常压下制备低成本的气凝胶并实现工业化生产之外,也应充分利用气凝胶本身所具有的特性,制备出结构功能一体化的气凝胶材料,提高材料的应用性;而二氧化硅气凝胶复合材料的研究正是以此为出发点的。单纯的气凝胶机械强度低、韧性差,限制了其操作性和应用,制备二氧化硅气凝胶复合材料可提高其结构稳定性和力学性能,使气凝胶得到更广泛的应用。可通过掺杂玻璃纤维^[44]、碳纤维和陶瓷纤维^[45]等来提高气凝胶的三维骨架强度,制得能满足性能要求的气凝胶复合材料;也可通过复合高聚物^[46]工艺制备出具有一定力学性能的有机无机杂化的气凝胶复合材料。

3.1 纤维增强二氧化硅气凝胶复合材料

纤维增强二氧化硅复合气凝胶是采用具有一定强度的纤维通过化学或机械混合的方法复合到气凝胶中,最终得到既保持气凝胶优异性能,又具有一定机械强度的二氧化硅气凝胶复合材料。纤维增强二氧化硅气凝胶复合材料提高了气凝胶的应用范围,可实现作为单独的块体复合材料用于实际工程中。

Frank 等^[44]用面密度为 $0.1\text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}$ 的网络玻璃纤维为增强材料,以粒径 $1\text{—}2\text{ mm}$ 、密度 $150\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 、热导率 $0.023\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (20°C) 的疏水二氧化硅气凝胶为基体填充材料,经交替铺层后在 160°C 下热压,制得纤维增强二氧化硅气凝胶复合材料。该材料中气凝胶的体积分数约为 51%,复合材料面密度为 $1.2\text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}$,热导率 $0.028\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (20°C),具有一定的可压缩性和可弯曲性,可作为隔热材料应用。Ryu^[47]和 Aspen System 公司的 Coronado 等^[48]以正硅酸甲酯为硅源,通过在溶胶-凝胶过程中加入纤维,制得纤维增强湿凝胶,并通过超临界干燥制备了纤维含量 9%—21% 的纤维增强二氧化硅气凝胶复合材料。密度 $110\text{—}130\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$,热导率 $0.018\text{—}0.021\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。该复合材料在弹性、隔热性能上与纯二氧化硅气凝胶相当,但更具可操作性,如可卷曲,可以使用不同长度的单纤维、纤维束编织成布或无纺布制备复合材料,其中 Aspen Systems 公司的产品已在美国航空航天局

(NASA) 得到运用。2008 年, NASA 喷气动力实验室^[49]采用二氧化硅纤维毡为增强体, 以柱形玻璃杯为容器, 经过超临界干燥制得二氧化硅复合气凝胶, 收缩率不到 10%, 没有明显的裂纹, 说明二氧化硅纤维毡起到了增强气凝胶强度和形成刚性结构阻碍体积收缩的作用。

3.2 聚合物增强二氧化硅气凝胶复合材料

二氧化硅气凝胶颗粒表面存在大量不饱和残键和不同状态的硅羟基, 使得颗粒表面能高, 处于热力学非稳定状态, 具有一定的化学活性。通过化学改性将其他物质嫁接到二氧化硅颗粒表面, 改变颗粒表面状态, 实现对气凝胶进行功能化的同时也可对材料的表面性质及孔径等进行调控。通过共聚合嫁接的方法将带有活性基团的高聚物引入到气凝胶材料骨架或孔洞内不仅可以引入新的活性中心, 而且高聚物与二氧化硅颗粒有机交联可起到增强气凝胶骨架的目的^[50, 51]。聚合物对气凝胶改性的修饰是通过聚合反应在二氧化硅纳米粒子表面包覆聚合物层来完成, 通过聚合物改性嫁接在纳米颗粒表面有利于提高修饰后的纳米颗粒与聚合物的相容性, 提高二者的结合力。纳米颗粒与聚合物基体间作用力的形式和大小影响材料的性能, 提高两者的作用力是提高气凝胶机械性能的主要手段, 而原位聚合可以使聚合物与溶胶-凝胶过程中的二氧化硅颗粒形成共价键结合。高聚物交联强化二氧化硅气凝胶的优越性在于能有效利用有机和无机材料各自的性能, 使气凝胶功能多样化, 材料的机械性能也得到提高。

Fidalgo 等^[52]报道了用分散好的聚合物纳米颗粒与正硅酸乙酯前驱体共混合, 使硅酸单体在聚合物表面聚合交联, 最后常压干燥制得二氧化硅聚合物复合气凝胶。应力应变测试结果表明, 掺入聚合物纳米颗粒的复合气凝胶相对于纯气凝胶有着较好的抗压性能。Mulik 等^[53]也采用三种带有特殊官能团的聚合物纳米颗粒分别与湿凝胶进行表面引发自由基聚合反应, 形成聚合物包覆二氧化硅凝胶(见图 5), 并以二氧化碳为介质, 超临界干燥制得聚合物交联的二氧化硅复合气凝胶。实验表明, 由聚合物交联得到的气凝胶同样具有良好的力学性能, 弹性模量明显增大。Katti 等^[54]则采用异氰酸酯高聚物与二氧化硅溶胶混合使颗粒表面接上胺基官能团并发生聚合交联反应, 随后以二氧化碳为介质, 超临界干燥制得高聚物交联并改性的二氧化硅气凝胶复合材料, 得到了较好的力学性能。

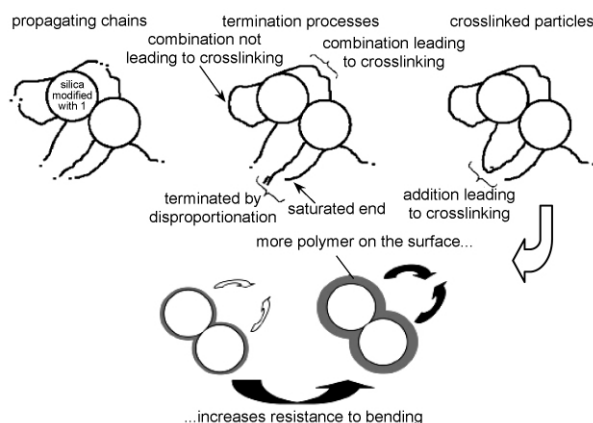


图 5 高聚物分子在二氧化硅颗粒表面交联反应示意图^[54]

Fig. 5 Cross-linking through termination of chain reactions of polymer on the surfaces of silica nanoparticles^[54]

NASA Glenn 研究中心的 Capadona 等^[55, 56]采用正硅酸甲酯(TMOS)和 3-氨基丙基三乙氧基硅烷(APTES)为共前驱体经过水解缩聚反应, 并多次溶剂交换最后在超临界干燥(二氧化碳为介质)下制得了高聚物交联复合二氧化硅气凝胶。该复合气凝胶具有较好的机械性能, 是一种多功能性复合材料, 可作为特殊材料应用到一些极端环境中, 如外太空, 因此受到了极大的关注。研究者通过采用不同合成路径制备高聚物交联复合二氧化硅气凝胶, 有效控制反应过程的同时也缩短了反应时间。图 6 为制备聚合物交联复合二氧化硅气凝胶的合成方法示意

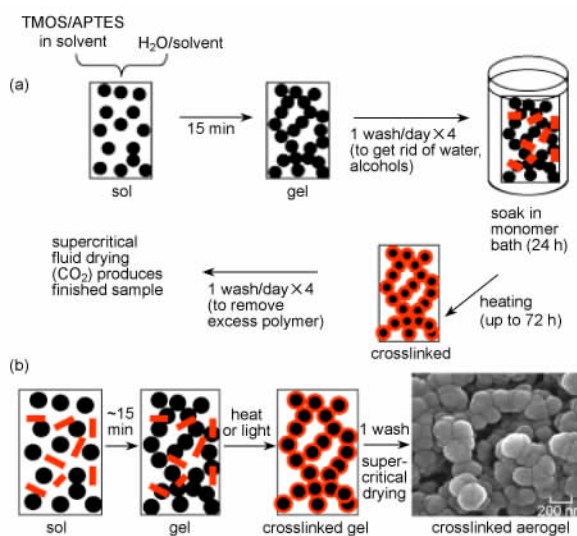


图 6 制备聚合物交联复合二氧化硅气凝胶的方法:

(a) 两步聚合交联, (b) 一步聚合交联^[58]

Fig. 6 The methods to prepare polymer crosslinked aerogels. (a) Two-pot synthesis of crosslinked aerogels, (b) one-pot synthesis of crosslinked aerogels^[58]

图 根据聚合物复合方式可分为两步聚合交联和一步聚合交联两种方式。对于聚合物增强二氧化硅气凝胶复合材料的基础研究方面,从分子水平上实现对二氧化硅表面官能团构造的控制和对聚合物二氧化硅纳米复合材料结构的控制,将逐渐进入研究者们的工作领域。纳米二氧化硅颗粒在参与原位聚合反应中行为、表面官能团的活性、反应影响因素分析将是新的研究课题。

目前气凝胶复合材料多是与纤维或高聚物等复合形成,对其他以二氧化硅气凝胶为基体的复合材料,如金属掺杂功能性气凝胶^[6,58],双组元及多组元氧化物复合气凝胶^[59-61]等研究目前还较少报道,对于复合材料的研究主要集中在合成表征和性能优化等方面,而对复合材料的结构控制、有机无机杂化机理等研究并不多见。

4 结语

常压干燥制备二氧化硅气凝胶及相关材料是目前该领域研究的重点,也是气凝胶材料产业化制备及应用的优先选择路线,已取得一些突破性的进展。目前有多种常压制备二氧化硅气凝胶的方法,虽各有特点,但制备过程有待优化,需要对湿凝胶干燥之前的改性过程及化学反应过程进行精确控制,深入研究气凝胶骨架结构、表面基团、性能等的影响规律。气凝胶的改性机理、微观结构与宏观性能的联系、有机无机杂化、结构组装控制等研究的开展将有助于提高气凝胶体材料的性能。复合技术的应用不但可改善单纯二氧化硅气凝胶强度低的缺陷,而且可针对性地引入具有特定功能的有机基团、元素或无机物,二氧化硅气凝胶复合材料的研究也为气凝胶的应用提供了更广阔的开发空间。

参 考 文 献

- [1] Nicola H, Ulrich S. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1998, 37 (1/2): 22—45
- [2] Dorcheh A S, Abbasi M H. *J. Mater. Process. Tech.*, 2008, 199 (1/3): 10—26
- [3] Fricke J, Emmerling A. *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, 1998, 13 (1): 299—303
- [4] Schmidt M, Schwertfeger F. *J. Non-Cryst. Solids*, 1998, 225 (1): 364—368
- [5] Cantin M, Casse M, Koch L, Jouan R, Mestreau P, Roussel D, Bonnin F, Moutel J, Teichner S J. *Nucl. Instrum. Methods*, 1974, 118 (1): 177—182
- [6] Morris C A, Anderson M L, Stroud R M, Merzbacher C I, Rolison D R. *Science*, 1999, 284 (5414): 622—624
- [7] Gauthier B M, Bakrania S D, Anderson A M, Carroll M K. *J. Non-Cryst. Solids*, 2004, 350: 238—243
- [8] Tewari P H, Lofftus K D, Hunt A J. in *Structure and chemistry of sol-gel derived transparent silica aerogel. The 2ed International Conference on Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites*, Florida, 1985. New York: Wiley Interscience Publications, 1985. 17—18
- [9] 史非 (Shi F), 王立久 (Wang L J), 刘敬肖 (Liu J X), 曾森 (Zeng M). *无机化学学报 (Chinese Journal of Inorganic Chemistry)*, 2005, 21 (11): 1632—1636
- [10] Rao A V, Kulkarni M M, Amalnerkar D P, Seth T. *Appl. Surf. Sci.*, 2003, 206 (1/4): 262—270
- [11] Land V D, Harris T M, Teeters D C. *J. Non-Cryst. Solids*, 2001, 283 (1/3): 11—17
- [12] Lenza R F S, Vasconcelos W L. *J. Non-Cryst. Solids*, 2003, 330 (1/3): 216—225
- [13] Rao A V, Kulkarni M M. *Mater. Chem. Phys.*, 2003, 77 (3): 819—825
- [14] Shajesh P, Smitha S, Aravind P R, Warriar K G K. *J. Colloid Interface Sci.*, 2009, 336 (2): 691—697
- [15] Einarsrud M A, Nilsen E. *J. Non-Cryst. Solids*, 1998, 226 (1/2): 122—128
- [16] Rolison D R, Dunn B. *J. Mater. Chem.*, 2001, 11 (4): 963—980
- [17] Haereid S, Dahle M, Lima S, Einarsrud M A. *J. Non-Cryst. Solids*, 1995, 186: 96—103
- [18] Haereid S, Nilsen E, Einarsrud M A. *J. Non-Cryst. Solids*, 1996, 204 (3): 228—234
- [19] Haereid S, Anderson J, Einarsrud M A, Hua D W, Smith D M. *J. Non-Cryst. Solids*, 1995, 185 (3): 221—226
- [20] He F, Zhao H, Qu X, Zhang C, Qiu W. *J. Mater. Process. Tech.*, 2009, 209 (3): 1621—1626
- [21] Schwertfeger F, Frank D, Schmidt M. *J. Non-Cryst. Solids*, 1998, 225 (1): 24—29
- [22] Prakash S S, Brinker C J, Hurd A J. *J. Non-Cryst. Solids*, 1995, 190 (3): 264—275
- [23] Deshpande R, Hua D W, Smith D M, Brinker C J. *J. Non-Cryst. Solids*, 1992, 144: 32—44
- [24] Ziegler B, Gerber T. *US 6017505*, 2000
- [25] Kang S K, Choi S Y. *J. Mater. Sci.*, 2000, 35 (19): 4971—4976
- [26] Kwon Y G, Choi S Y, Kang E S, Baek S S. *J. Mater. Sci.*, 2000, 35 (24): 6075—6079
- [27] Wei T Y, Chang T F, Lu S Y, Chang Y C. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2007, 90 (7): 2003—2007
- [28] Rao A P, Rao A V, Pajonk G M. *Appl. Surf. Sci.*, 2007, 253 (14): 6032—6040
- [29] Hwang S W, Jung H H, Hyun S H, Ahn Y S. *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, 2007, 41 (2): 139—146
- [30] Lee C J, Kim G S, Hyun S H. *J. Mater. Sci.*, 2002, 37 (11): 2237—2241
- [31] Shi F, Wang L J, Liu J X. *Mater. Lett.*, 2006, 60 (29/30):

- 3718—3722
- [32] Wang L J, Zhao S Y, Yang M. *Mater. Chem. Phys.*, 2009, 113 (1): 485—490
- [33] Bhagat S D, Kim Y H, Suh K H, Ahn Y S, Yeo J G, Han J H. *Micropor. Mesopor. Mat.*, 2008, 112 (1/3): 504—509
- [34] Gurav J L, Rao A V, Rao A P, Nadargi D Y, Bhagat S D. *J. Alloys Compd.*, 2009, 476 (1/2): 397—402
- [35] Rao A V, Kulkarni M M, Amalnerkar D P, Seth T. *J. Non-Cryst. Solids*, 2003, 330 (1/3): 187—195
- [36] Rao A V, Bhagat S D, Hirashima H, Pajonk G M. *J. Colloid Interface Sci.*, 2006, 300 (1): 279—285
- [37] Bhagat S D, Oh C S, Kim Y H, Ahn Y S, Yeo J G. *Micropor. Mesopor. Mat.*, 2007, 100 (1/3): 350—355
- [38] Bhagat S D, Kim Y H, Ahn Y S, Yeo J G. *Appl. Surf. Sci.*, 2007, 253 (6): 3231—3236
- [39] Bhagat S D, Kim Y H, Moon M J, Ahn Y S, Yeo J G. *Solid State Sci.*, 2007, 9 (7): 628—635
- [40] Bhagat S D, Kim Y H, Ahn Y S, Yeo J G. *Micropor. Mesopor. Mat.*, 2006, 96 (1/3): 237—244
- [41] Rao A V, Wagh P B. *Mater. Chem. Phys.*, 1998, 53 (1): 13—18
- [42] Schwertfeger F, Glaubitt W, Schubert U. *J. Non-Cryst. Solids*, 1992, 145: 85—89
- [43] 吴国友 (Wu G Y), 余煜玺 (Yu Y X), 程璇 (Cheng X), 张颖 (Zhang Y). *硅酸盐学报 (Journal of the Chinese Ceramic Society)*, 2009, 37 (7): 1206—1211
- [44] Frank D, Thonnessen F, Zimmermann A. US 5786059, 1998
- [45] Karout A, Buisson P, Perrard A, Pierre A. *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, 2005, 36 (2): 163—171
- [46] Kim G S, Hyun S H. *J. Mater. Sci.*, 2003, 38 (9): 1961—1966
- [47] Ryu J. US 6068882, 2000
- [48] Coronado P R, Poco J F. US 6087407, 2000
- [49] Paik J A, Sakamoto J, Jones S. Improved Silica Aerogel Composite Materials. (2008-09-01). <http://www.techbriefs.com/component/content/article/3125>
- [50] Stein A, Melde B J, Schroden R C. *Adv. Mater.*, 2000, 12 (19): 1403—1419
- [51] Stein A. *Adv. Mater.*, 2003, 15 (10): 763—775
- [52] Fidalgo A, Farinha J P S, Martinho J M G, Rosa M E, Ilharco L M. *Chem. Mater.*, 2007, 19 (10): 2603—2609
- [53] Mulik S, Sotiriou-Leventis C, Churu G, Lu H, Leventis N. *Chem. Mater.*, 2008, 20 (15): 5035—5046
- [54] Katti A, Shimpi N, Roy S, Lu H, Fabrizio E F, Dass A, Capadona L A, Leventis N. *Chem. Mater.*, 2005, 18 (2): 285—296
- [55] Capadona L A, Meador M A B, Alunni A, Fabrizio E F, Vassilaras P, Leventis N. *Polymer*, 2006, 47 (16): 5754—5761
- [56] Meador M A B, Fabrizio E F, Ilhan F, Dass A, Zhang G, Vassilaras P, Johnston J C, Leventis N. *Chem. Mater.*, 2005, 17 (5): 1085—1098
- [57] Capadona L A, Meador M A B. X-Aerogel Processing Time Reduced by One-Pot Synthesis. (2007-12-14). <http://www.grc.nasa.gov/WWW/RT/2006/RX/RX20P-capadona1.html>
- [58] Casas L, Roig A, Rodriguez E, Molins E, Tejada J, Sort J. *J. Non-Cryst. Solids*, 2001, 285 (1/3): 37—43
- [59] Tamon H, Sone T, Mikami M, Okazaki M. *J. Colloid Interface Sci.*, 1997, 188 (2): 493—500
- [60] Deng Z, Wang J, Zhang Y, Weng Z, Zhang Z, Zhou B, Shen J, Cheng L. *Nanostr. Mater.*, 1999, 11 (8): 1313—1318
- [61] Carta D, Corrias A, Mountjoy G, Navarra G. *J. Non-Cryst. Solids*, 2007, 353 (18/21): 1785—1788