

# 乳液法制备微米级硅气凝胶小球及其表征

刘明贤, 庞颖聪, 甘礼华, 王 曦, 徐子颀, 陈龙武

(同济大学 化学系, 上海 200092)

**摘要:**以硅溶胶为前驱物,在以吐温 85 和司班 80 为乳化剂、正丁醇为乳化助剂、正庚烷为分散介质的油相和二氧化硅醇溶胶为水相的乳液体系中,应用乳液成球技术制备  $\mu\text{m}$  级硅凝胶小球,然后通过常压干燥技术制备  $\mu\text{m}$  级硅气凝胶小球。用光学显微镜、SEM、TG-DTA 及 BET 技术等对其进行表征。结果表明:所得  $\mu\text{m}$  级硅气凝胶小球表观粒径约为  $130 \mu\text{m}$ ,密度约为  $360 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ,比表面积为  $382.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,平均孔径约为  $17 \text{ nm}$ ,孔隙率达  $83.6\%$ 。 $\mu\text{m}$  级硅气凝胶小球是由大小约为  $10 \text{ nm}$  的二氧化硅纳米微粒构成的轻质纳米多孔结构材料。

**关键词:**  $\mu\text{m}$  级硅气凝胶小球; 纳米多孔材料; 制备; 乳液法

中图分类号: TF125.6 文献标识码: A 文章编号: 1000-6931(2007)05-0550-05

## Preparation and Characterization of Microscaled Silica Aerogel Balls by Emulsion Method

LIU Ming-xian, PANG Ying-cong, GAN Li-hua, WANG Xi,  
XU Zi-jie, CHEN Long-wu

(Department of Chemistry, Tongji University, Shanghai 200092, China)

**Abstract:** Using silica sols as precursors, silica alcogel balls were prepared in the W/O emulsion composed of oil phase of Span80 and Tween85 as surfactants, *n*-butanol as cosurfactant, *n*-heptane as disperse medium, and aqueous phase of silica alcossols. In order to produce microscaled silica aerogel balls, the silica alcogel balls were dried at ambient pressure. The resultant aerogel microballs were characterized by optical microscopy, SEM, TG-DTA and BET technique. The results show that the prepared silica aerogel microballs which consist of silica nanoparticles of  $10 \text{ nm}$  are a novel kind of nanoporous structural materials with the porosity of  $83.6\%$ . They have a narrow pore size distribution in the range of  $2\text{-}32 \text{ nm}$  with an average value of  $17 \text{ nm}$ . The apparent density and specific surface area of microballs are about  $360 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  and  $382.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , respectively.

**Key words:** microscaled silica aerogel balls; nanoporous materials; preparation; emulsion method

气凝胶是当前材料学领域研究中的热点之一。气凝胶的折射率、声阻抗和热传导率低,吸附性能优良,孔隙率高达 98.9%,孔洞尺寸一般在介孔范围内,比表面积为  $200 \sim 1\,000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,密度在  $3 \sim 600 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  范围内可调。气凝胶的结构特异性使得其在光学、声学、热学、吸附与催化以及惯性约束聚变(Inertial Confinement Fusion, ICF)等领域中有着极广阔的应用前景<sup>[1-3]</sup>。目前,应用超临界干燥法和常压干燥法已合成了单组分无机氧化物气凝胶(如  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  等)、多组分无机氧化物气凝胶(如  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ - $\text{SiO}_2$  等)、掺杂气凝胶( $\text{Fe-TiO}_2$  气凝胶、 $\text{Ce}$ 、 $\text{Zr}$ -碳气凝胶等),以及有机气凝胶(间苯二酚-甲醛有机气凝胶、三聚氰胺-甲醛有机气凝胶等)和碳气凝胶等数 10 种气凝胶<sup>[4-10]</sup>。然而,目前文献报道已制备的气凝胶大都为几何形状与大小不一的块状固体材料,在实际应用过程中往往存在着填充不均匀或回收困难等缺点。将硅气凝胶制成具有规则外形且宏观粒径可控的  $\mu\text{m}$  级尺寸的小球,可克服气凝胶实际应用中所存在的多种困难,且还可极大提高气凝胶的使用效率及其宏观特性的均一性。这些最终将有利于气凝胶在分离科学、高效催化、可控缓释剂、惯性约束聚变靶材料等方面的应用从理论走向实际。

本工作以廉价的工业硅溶胶为前驱物,在司班 80 和吐温 85 为乳化剂形成的 W/O 乳液中形成  $\mu\text{m}$  级硅凝胶小球,然后,采用常压干燥方法制备  $\mu\text{m}$  级硅气凝胶小球。

## 1 实验部分

### 1.1 $\mu\text{m}$ 级硅气凝胶小球制备

以正庚烷为溶剂,司班 80、吐温 85 为乳化剂,正丁醇为乳化助剂,均匀分散得到混合液,将其作为油相,其中,正庚烷与正丁醇的体积比为 20,乳化剂的浓度为  $0.12 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,吐温 85 与司班 80 质量比为 0.20。硅溶胶(含二氧化硅 25%,质量百分比)、乙醇、硝酸水溶液(4%,质量百分比)按体积比为 1:1.6:0.4 量取,搅拌均匀得到二氧化硅醇溶胶作为水相。在不断搅拌下,按  $V(\text{水相}):V(\text{油相})=4:1$  的比例取一定量水相(二氧化硅醇溶胶),以一定速

度滴加到油相中,得到 W/O 乳状液,继续搅拌 30 min,加入一定量浓氨水后,搅拌 10 min,此时,在烧瓶底部析出球状的硅凝胶粒子。固液分离后的硅凝胶小球按文献<sup>[11]</sup>所述的常压干燥方法进行干燥,即得到  $\mu\text{m}$  级硅气凝胶小球。

### 1.2 表征

取一定量经  $620 \text{ }^\circ\text{C}$  热处理的  $\mu\text{m}$  级硅气凝胶小球样品置于带有刻度的微量容器中摇实,测量其体积和质量,以计算其表观密度  $\rho$ 。然后根据样品的密度和二氧化硅的骨架密度计算气凝胶小球的孔隙率。采用光学显微镜(本原 CSPM-2000W)观测气凝胶小球的外观形状,拍摄照片,以测定样品的表观粒径;用扫描电镜(Philips XL-30)观测  $\mu\text{m}$  级硅气凝胶小球样品的形貌及表面细微结构;通过热重-差热分析仪(TG-DTA)测定气凝胶小球样品的 TG-DTA 曲线,氮气气氛,参比物为  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,升温速率  $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ ;样品的比表面积及孔径分布曲线在 Micromeritics Tristar 3000 自动物理吸附仪上测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\mu\text{m}$ 级硅气凝胶小球的形成过程

硅溶胶系指粒径为  $5 \sim 100 \text{ nm}$  的球状无定形二氧化硅微粒在水中形成的胶体溶液,其表面硅原子上键合有多个活性羟基,当浓度、酸度和温度适宜时,硅溶胶易于发生聚合反应而形成凝胶<sup>[12]</sup>。

在含有乳化剂以及乳化助剂的油相中加入水相二氧化硅醇溶胶,溶胶以细小的液滴分散在油相中,形成油包水型(W/O)乳状液。每一个溶胶液滴即相当于 1 个“微反应池”,氨水的加入使乳状液的 pH 值迅速增大,微反应池中的二氧化硅溶胶迅速开始凝胶化,得到硅凝胶小球。图 1 为硅气凝胶小球形成过程示意图。

制备过程中观测到,选择正己烷、正庚烷、环己烷等作为油相的溶剂,均可制备出均匀的硅凝胶小球。在乳液中形成的硅凝胶小球的表观粒径与水相和油相的体积比有关,乳液中水相所占的体积比大,形成的硅凝胶小球亦越大,但其宏观粒径分布越不均匀。进一步的试验结果表明,当水相与油相的体积比约为 0.2 时,制备的硅凝胶小球的宏观粒径分布较均匀。实验

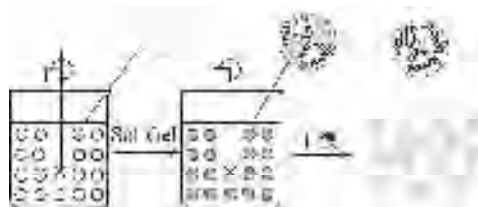


图1  $\mu\text{m}$ 级硅气凝胶小球形成过程示意图

Fig.1 Sketch of forming process of microscaled silica aerogel balls

中还观测到,在油相中加入少量中等碳链的醇类有机物做乳化助剂,可大幅提高乳状液的稳定性。以正丁醇作为乳化助剂时,适宜的体积分数约为5%。搅拌速率是控制液滴颗粒大小的另一重要因素。搅拌速率越大,形成的液滴越小,搅拌速率越小,则液滴越大,搅拌速率过小则会导致液滴分散不均匀而难以形成稳定的

乳状液。本工作研究发现,将搅拌速率控制在800 r/min左右可制备出粒径较为均匀的 $\mu\text{m}$ 级硅气凝胶小球。

## 2.2 外观形态

本工作制得的硅气凝胶小球为乳白色的半透明固体,外观呈球状。表观密度约为 $360 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ,孔隙率约为83.6%。图2为硅气凝胶小球样品的光学显微镜照片。从照片上可观测到制得的硅气凝胶小球的表观粒径约为 $130 \mu\text{m}$ ,且大小分布极为均匀。图3所示为扫描电镜观测得到的该样品的SEM照片。从图3可清晰地看到,样品中的二氧化硅纳米微粒以及由纳米尺寸的二氧化硅粒子构成的连续的多孔网络结构。因此,本工作制得的 $\mu\text{m}$ 级硅气凝胶小球表面的微细结构与普通的块状硅气凝胶的细微结构甚为一致。

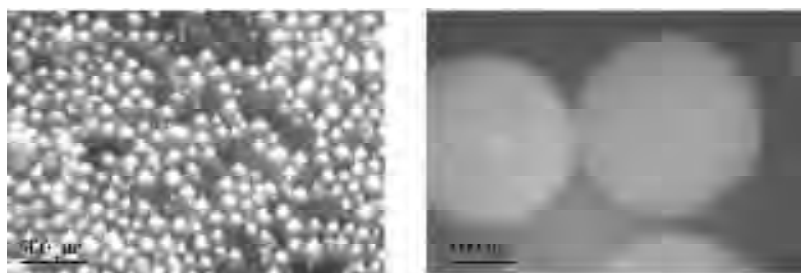


图2  $\mu\text{m}$ 级硅气凝胶小球的光学显微照片

Fig.2 Optical micrographs of microscaled silica aerogel balls

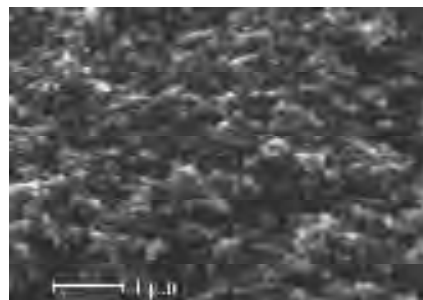


图3  $\mu\text{m}$ 级硅气凝胶小球的扫描电镜照片

Fig.3 SEM image of microscaled silica aerogel balls

## 2.3 TG-DTA 分析

图4所示为 $\mu\text{m}$ 级硅气凝胶小球典型样品的TG-DTA曲线。从图4中DTA曲线上可看到,硅气凝胶小球在升温过程中出现2个热吸

收峰,在 $110 \sim 250 \text{ }^\circ\text{C}$ 之间出现1个较宽的吸热峰,相同温度下的TG曲线有一明显的质量损失过程,失重率4.1%。这主要是由于经 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 干燥的 $\mu\text{m}$ 级气凝胶小球样品表面吸附的水、醇的脱附所造成的结果。第2个热吸收峰出现在 $450 \sim 600 \text{ }^\circ\text{C}$ 之间,TG曲线也对应出现1个较陡的质量损失过程,失重率7.8%。该吸热峰是由样品表面吸附的乳化剂的脱附与分解,以及表面羟基、表面烷氧基基团的进一步缩合所引起的。由图4还可看出,在 $620 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上的温度区域中不再有热效应产生,说明 $\mu\text{m}$ 级硅气凝胶小球中的有机物已完全脱附或分解。由此可知,经 $620 \text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧后的硅气凝胶小球是由纯二氧化硅纳米微粒构成的 $\mu\text{m}$ 级大小的球状无机固态材料。

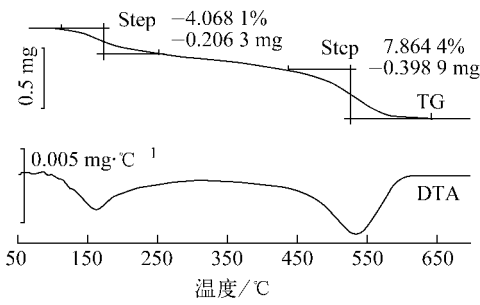


图4  $\mu\text{m}$ 级硅气凝胶小球的 TG-DTA 曲线  
Fig. 4 TG-DTA curves of microscaled silica aerogel balls

### 2.4 孔径分布

通过 BET 氮气吸附法得到的吸附-脱附等温线的形态与采用超临界干燥法和课题组前期的非超临界干燥法制得的普通块状气凝胶的吸附-脱附等温线一致,此结果与气凝胶是由二氧化硅纳米颗粒聚结而成的多孔固体的结构特征相符合<sup>[12-13]</sup>。BET 法测得样品的比表面积为  $382.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。利用 BJH 法处理脱附等温曲线获得  $\mu\text{m}$ 级硅气凝胶小球的孔径分布曲线示于图 5。

从图 5 可看出,该气凝胶小球样品的孔径分布主要集中在  $2 \sim 32 \text{ nm}$  范围内,平均孔径约为  $17 \text{ nm}$ 。这说明,本工作制备的硅气凝胶微球具有较好的介孔结构。传统的超临界干燥方法获得的硅气凝胶,其密度一般为  $100 \sim 600 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ,比表面积为  $200 \sim 400 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,孔隙率为  $73\% \sim 95\%$ <sup>[14]</sup>。按本文所述的非超临界方法制备的硅气凝胶微球的密度、比表面

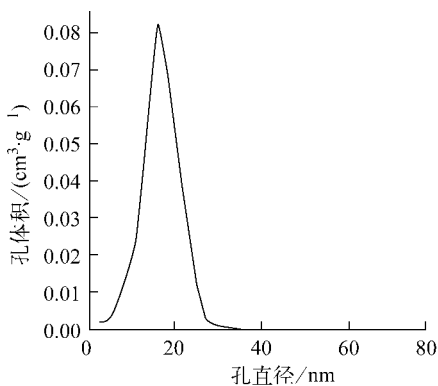


图5  $\mu\text{m}$ 级硅气凝胶小球样品的孔径分布曲线  
Fig. 5 Pore size distribution curve of microscaled silica aerogel balls

积和孔隙率均处在此范围内。因此,本工作制备的硅气凝胶微球是一种具有典型的气凝胶结构的微球状纳米多孔材料。

### 3 结论

以硅溶胶为前驱物,吐温 85 和司班 80 为乳化剂,通过乳液成球技术和常压干燥工艺可制备出  $\mu\text{m}$ 级硅气凝胶小球。所得的  $\mu\text{m}$ 级硅气凝胶小球的表观粒径分布极其均匀,平均粒径约为  $130 \mu\text{m}$ ,密度约为  $360 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ,孔隙率约为  $83.6\%$ ,比表面积为  $382.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,平均孔径约为  $17 \text{ nm}$ ,是一种具有典型气凝胶结构的微球状轻质纳米多孔结构材料。

### 参考文献:

- [1] PIERRE A C, PAJONK G M. Chemistry of aerogels and their applications[J]. Chem Rev, 2002, 102 (11): 4 243-4 265.
- [2] HÜSING N, SCHUBERT U. Aerogels-airy materials: chemistry, structure, and properties [J]. Angew Chem, Int Ed, 1998, 37(1-2): 22-45.
- [3] 张拴勤,王珏,沈军,等. 新型惯性约束聚变靶材料碳气凝胶研制[J]. 原子能科学技术, 1999, 33(4): 305-308.  
ZHANG Shuanqin, WANG Jue, SHEN Jun, et al. Preparation of carbonized resorcinol-formaldehyde aerogel as the target materials of laser inertial-confinement fusion [J]. Atomic Energy Science and Technology, 1999, 33(4): 305-308(in Chinese).
- [4] BEKYAROVA E, KANEKO K. Microporous nature of Ce, Zr-doped carbon aerogels [J]. Langmuir, 1999, 15(21): 7 119- 7 121.
- [5] SUH D J, PARK T J, HAN H Y, et al. Synthesis of high-surface-area zirconia aerogels with a well-developed mesoporous texture using  $\text{CO}_2$  supercritical drying[J]. Chem Mater, 2002, 14(4): 1 452-1 454.
- [6] LEVENTIS N, SOTIRIOU-LEVENTIS C, ZHANG G, et al. Nanoengineering strong silica aerogels[J]. Nano Lett, 2002, 2(9): 957-960.
- [7] MORENO-CASTILLA C, MALDONADO-HODAR F J, CARRASCO-MARIN F, et al. Surface characteristics of titania/carbon composite aerogels[J]. Langmuir, 2002, 18(6):

- 2 295-2 299.
- [8] 王玉栋, 陈龙武, 甘礼华, 等. 块状  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  气凝胶的非超临界干燥法制备及其表征[J]. 高等学校化学学报, 2004, 25(2): 325-329.  
WANG Yudong, CHEN Longwu, GAN Lihua, et al. Preparation and characterization of monolithic  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  aerogels obtained by non-supercritical drying method[J]. Chemical Journal Chinese Universities, 2004, 25(2): 325-329 (in Chinese).
- [9] GAN Lihua, WANG Yudong, HAO Zhixian, et al. Preparation of  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  aerogels by non-supercritical drying method and their photocatalytic activity for degradation of pyridine[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2005, 13(6): 758-763.
- [10] GAN Lihua, XU Zijie, FENG Ying, et al. Synthesis of alumina aerogels by ambient drying method and control of their structures [J]. Journal of Porous Materials, 2005, 12: 317-321.
- [11] 徐子颖, 甘礼华, 庞颖聪, 等. 常压干燥法制备  $\text{Al}_2\text{O}_3$  块状气凝胶[J]. 物理化学学报, 2005, 21(2): 221-224.  
XU Zijie, GAN Lihua, PANG Yingcong, et al. Preparation of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bulk aerogels by non-supercritical fluid drying technology [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2005, 21(2): 221-224 (in Chinese).
- [12] 甘礼华, 陈龙武, 张宇星. 非超临界干燥法制备  $\text{SiO}_2$  气凝胶[J]. 物理化学学报, 2003, 19(6): 504-508.  
GAN Lihua, CHEN Longwu, ZHANG Yuxing, et al. Preparation of silica aerogels by non-supercritical drying [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2003, 19(6): 504-508(in Chinese).
- [13] SUI R, RIZKALLA A S, CHARPENTIER P A. Synthesis and formation of silica aerogel particles by a novel sol-gel route in supercritical carbon dioxide[J]. J Phys Chem B, 2004, 108(32): 11 886-11 892.
- [14] 陈龙武, 甘礼华, 岳天仪, 等. 超临界干燥法制备  $\text{SiO}_2$  气凝胶的研究[J]. 高等学校化学学报, 1995, 16(6): 840-843.  
CHEN Longwu, GAN Lihua, YUE Tianyi, et al. Preparation of silica aerogels by supercritical drying technique[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 1995, 16(6): 840-843(in Chinese).

## 刊期变更启示

在广大作者及读者的支持下,本刊的学术质量及影响力不断提高,来稿量亦逐年增加。在保持较高退稿率的前提下,目前的期刊容量远不能满足要求,致使大量优秀稿件积压,制约了核科技信息及时、有效的传播。

为确保稿件及时刊出,进一步提高期刊出版的时效性,本刊从 2008 年起由现在的双月刊变更为月刊。同时,每期定价调整为 20 元,全年 240 元。

本刊编辑部