



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103754887 A

(43) 申请公布日 2014. 04. 30

(21) 申请号 201310725194. 7

(22) 申请日 2013. 12. 25

(71) 申请人 上海纳米技术及应用国家工程研究中心有限公司

地址 200241 上海市闵行区江川东路 28 号

(72) 发明人 刘光武 徐少洪 何丹农

(74) 专利代理机构 上海东方易知识产权事务所
31121

代理人 唐莉莎

(51) Int. Cl.

C01B 33/16(2006. 01)

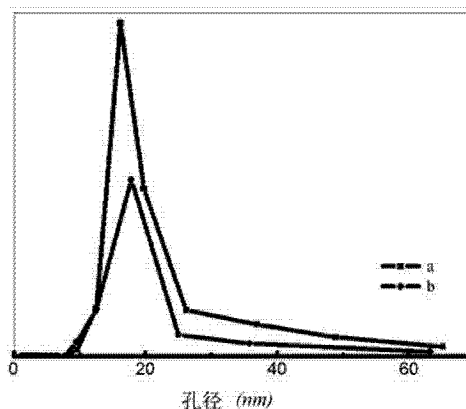
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54) 发明名称

耐高温二氧化硅气凝胶材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种耐高温二氧化硅气凝胶材料及其制备方法。该技术采用溶胶凝胶法制备 SiO₂ 溶胶,通过老化、溶剂替换,并采用超临界修饰工艺,即在超临界干燥过程中创新性地引入修饰液,获得机械强度高,易于加工的块体气凝胶。再经过 800℃ 高温预处理,和六甲基二硅胺烷气相修饰,可制备出经 1000℃ 高温处理后线性收缩仅 5%、比表面积高达 530m²/g 的 SiO₂ 气凝胶。这种合成方法将极大地促进 SiO₂ 气凝胶在高温催化、催化剂载体、高温保温隔热等高温领域的应用。



1. 一种耐高温二氧化硅气凝胶材料的制备方法,其特征在于,具体步骤如下:

(1) 两步溶胶-凝胶法配制二氧化硅溶胶:

第一步先以硅源、溶剂、水和催化剂混合,混合液在 85℃ 下回流 20 小时以实现充分混合并提高水解速率,然后 95℃ 时蒸馏 4 小时去除反应生成的溶剂,获得部分水解、部分缩聚的硅溶胶(CS);其中硅源、溶剂、去离子水、催化剂的摩尔比为 0.6-1:0:1-20:0.1-1.5:1-5 $\times 10^{-5}$;

第二步反应是根据所需二氧化硅气凝胶的密度将 CS 与非醇有机溶剂、水和氨水混合,其体积比为 1: 5-30:1.1-1.6:0.02-0.03;混合液经充分水解后获得二氧化硅溶胶,然后将溶胶倒入模具中,约 20 分钟后经缩聚反应形成均匀透明的二氧化硅凝胶;

(2) 老化、替换处理:

先将湿凝胶用少量的乙醇覆盖,老化 1-3 天,再用乙醇替换 3-4 次,每次 12-48 小时;

(3) 超临界修饰及干燥:

所述的超临界干燥优先选择乙醇为干燥介质,将二氧化硅湿凝胶放入超临界干燥设备中,取某一比例下部分水解的溶胶放入高压釜中,预充 0.5-6MPa 的氮气,再以 1℃/min 的速率将高压釜温度升至 300℃,同时压强升至 15MPa;保持 0-3 小时后,以 20-100KPa/min 速率将乙醇排出;最后高压釜自然降至常温,取出样品;其中部分水解的溶胶和正硅酸乙酯的摩尔比为 1-16:1;

(4) 气相修饰:

二氧化硅气凝胶经 800℃ 高温处理 2 小时降至常温后,将气凝胶放入乘有六甲基二硅胺烷(HMDS)的密闭容器中,静置于室温 2-6 天;其中六甲基二硅胺烷与样品的相对应比例为 3-8 毫升:1 克。

2. 根据权利要求 1 所述耐高温二氧化硅气凝胶材料的制备方法,其特征在于,所述的硅源为硅酸甲酯、正硅酸四乙酯、硅溶胶中的一种。

3. 根据权利要求 1 所述耐高温二氧化硅气凝胶材料的制备方法,其特征在于,所述的溶剂为乙腈、异丙醇、丙酮、正丁醇中的一种。

4. 根据权利要求 1 所述耐高温二氧化硅气凝胶材料的制备方法,其特征在于,所述的催化剂为盐酸、硝酸、醋酸、草酸中的一种。

5. 根据权利要求 1 所述耐高温二氧化硅气凝胶材料的制备方法,其特征在于,所述两步溶胶-凝胶法配制二氧化硅溶胶为:

第一步先以硅酸甲酯、甲醇、水和盐酸混合,混合液在 85℃ 下回流 20 小时以实现充分混合并提高水解速率,然后 95℃ 时蒸馏 4 小时去除反应生成的甲醇,获得部分水解、部分缩聚的硅溶胶(CS);其中硅酸甲酯、甲醇、去离子水、盐酸的摩尔比为 0.6-1:0:1-20:0.1-1.5:1-5 $\times 10^{-5}$;

第二步反应是根据所需二氧化硅气凝胶的密度将 CS 与非醇有机溶剂、水和氨水混合,其体积比为 1: 5-30:1.1-1.6:0.02-0.03;混合液经充分水解后获得二氧化硅溶胶,然后将溶胶倒入模具中,约 20 分钟后经缩聚反应形成均匀透明的二氧化硅凝胶。

6. 一种根据权利要求 1-5 任意一项方法制备得到的耐高温二氧化硅气凝胶材料。

耐高温二氧化硅气凝胶材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于气凝胶类材料制备技术领域,涉及一种耐高温二氧化硅气凝胶材料的制备方法。

背景技术

[0002] 作为一种高孔隙率 (>90%)、高比表面积、低密度的纳米多孔材料, SiO₂ 气凝胶已经成功应用在切伦科夫探测器、超级隔热材料、催化剂载体等方面。随着催化和保温隔热领域的发展,耐高温气凝胶的需求越来越紧迫。例如在处理气体排放或催化燃烧时,某些催化反应是在温度高于 800℃ 下进行的。又如在超音速飞行器穿行大气层时,由于与空气的剧烈摩擦,外层隔热材料耐热温度需达到 1000℃,甚至更高。所以对一些耐温更高气凝胶的研究提上了日程。其中氧化硅基气凝胶材料因其特殊的结构、更高的化学稳定性和耐高温性能受到大量研究工作者的青睐。

[0003] 二氧化硅气凝胶通常以无机硅源为先驱体,采用溶胶-凝胶法制备。其中以水玻璃为源制备块体二氧化硅气凝胶非常困难,原因是其凝胶过程复杂、表面修饰过程难以控制、干燥过程中极易开裂。目前为止,具有耐 1000℃ 高温块体二氧化硅气凝胶材料的报道较少。

发明内容

[0004] 为了克服现有技术的不足,本发明提供一种耐高温二氧化硅气凝胶材料及其制备方法。

[0005] 为实现上述目的,本发明采用无机硅源,通过两步溶胶-凝胶法,结合超临界修饰及六甲基二硅胺烷气相修饰技术,制备出了具有更高比表面积和耐温性能的 SiO₂ 气凝胶块体。

[0006] 一种耐高温二氧化硅气凝胶材料的制备方法,其特征在于,具体步骤如下:

(1) 两步溶胶-凝胶法配制二氧化硅溶胶:

第一步先以硅源、溶剂、水和催化剂混合,混合液在 85℃ 下回流 20 小时以实现充分混合并提高水解速率,然后 95℃ 时蒸馏 4 小时去除反应生成的溶剂,获得部分水解、部分缩聚的硅溶胶(CS);其中硅源、溶剂、去离子水、催化剂的摩尔比为 0.6-1:0:1-20:0.1-1.5:1-5×10⁻⁵;

第二步反应是根据所需二氧化硅气凝胶的密度将 CS 与非醇有机溶剂、水和氨水混合,其体积比为 1:5-30:1.1-1.6:0.02-0.03;混合液经充分水解后获得二氧化硅溶胶,然后将溶胶倒入模具中,约 20 分钟后经缩聚反应形成均匀透明的二氧化硅凝胶;

(2) 老化、替换处理:

先将湿凝胶用少量的乙醇覆盖,老化 1-3 天,再用乙醇替换 3-4 次,每次 12-48 小时;

(3) 超临界修饰及干燥:

所述的超临界干燥优先选择乙醇为干燥介质,将二氧化硅湿凝胶放入超临界干燥设备

中,取某一比例下部分水解的溶胶放入高压釜中,预充0.5-6MPa的氮气,再以1°C/min的速率将高压釜温度升至300°C,同时压强升至15MPa;保持0-3小时后,以20-100KPa/min速率将乙醇排出;最后高压釜自然降至常温,取出样品;其中部分水解的溶胶和正硅酸乙酯的摩尔比为1-16:1;

(4) 气相修饰:

二氧化硅气凝胶经800°C高温处理2小时降至常温后,将气凝胶放入乘有六甲基二硅胺烷(HMDS)的密闭容器中,静置于室温2-6天;其中六甲基二硅胺烷与样品的相对应比例为3-8毫升:1克。

[0007] 优选地,所述的硅源为硅酸甲酯、正硅酸四乙酯、硅溶胶中的一种。

[0008] 优选地,所述的溶剂为乙腈、异丙醇、丙酮、正丁醇中的一种。

[0009] 优选地,所述的催化剂为盐酸、硝酸、醋酸、草酸中的一种。

[0010] 优选地,所述两步溶胶-凝胶法配制二氧化硅溶胶为:

第一步先以硅酸甲酯、甲醇、水和盐酸混合,混合液在85°C下回流20小时以实现充分混合并提高水解速率,然后95°C时蒸馏4小时去除反应生成的甲醇,获得部分水解、部分缩聚的硅溶胶(CS);其中硅酸甲酯、甲醇、去离子水、盐酸的摩尔比为0.6-1:0:1-20:0.1-1.5:1-5 $\times 10^{-5}$;

第二步反应是根据所需二氧化硅气凝胶的密度将CS与非醇有机溶剂、水和氨水混合,其体积比为1:5-30:1.1-1.6:0.02-0.03;混合液经充分水解后获得二氧化硅溶胶,然后将溶胶倒入模具中,约20分钟后经缩聚反应形成均匀透明的二氧化硅凝胶。

[0011] 一种根据上述任意一项方法制备得到的耐高温二氧化硅气凝胶材料。

[0012] 本发明中,超临界干燥过程中加入部分水解的溶胶和正硅酸乙酯混合溶液已经可以改善干燥后样品的整体性能,但是在1000°C高温处理时,仍具有较大的收缩情况出现。所以采用在样品800°C处理后,用一定量六甲基二硅胺烷修饰。这样使SiO₂气凝胶的骨架增强,抑制了高温下SiO₂网络结构的坍塌,提高了其耐温性能,减少了收缩。

[0013] 本专利中,通过两步溶胶-凝胶方法有效的控制了水解和缩聚程度,无需掺杂任何整合剂便可方便地获得透明度高、硬度强的凝胶。采用创新的修饰工艺,在超临界干燥过程中加入一定比例已部分水解的溶胶和无机硅源,增强了骨架结构,获得了比以往强度更高的SiO₂气凝胶。在800°C处理后采用六甲基二硅胺烷气氛处理,可获得骨架结构增强的SiO₂气凝胶。这可抑制高温下SiO₂结构的坍塌,从而进一步提高其耐温性能,使其在温度高达到1000°C时,仍具有较高的比表面积和力学性能。

附图说明

[0014] 图1为实施例1气凝胶热处理前后的孔径分布图。(a)为超临界后气凝胶,(b)为1000°C高温处理2h后的气凝胶。

[0015] 图2为实施例3气凝胶热处理前后的SEM图谱。(a)为超临界后的气凝胶,(b)为1000°C处理2h后的气凝胶。

[0016] 图3为实施例1气凝胶热处理前后的红外图谱。(a)为超临界后的气凝胶,(b)为1000°C高温处理2h后的气凝胶。

具体实施方式

[0017] 以下通过实施例对本发明作进一步说明,但这些实施例不得用于解释对本发明保护范围的限制

实施例 1:

第一步先以硅酸甲酯、甲醇、不足量的水和适量盐酸按照摩尔比为 1: 2.4: 1.5: 10^{-5} 混合。混合液在 85℃ 下回流 20 小时以实现充分混合并提高水解速率,然后 95℃ 时蒸馏 4 小时去除反应生成的甲醇,获得部分水解、部分缩聚的硅溶胶(CS),胶质颗粒的尺寸较小;第二步反应是将 CS 与乙腈、水和氨水按照体积比为 1:10: 1.5: 0.025 混合。经充分水解后获得 SiO_2 溶胶,然后将溶胶倒入模具中,约 20 分钟后经缩聚反应形成均匀透明的 SiO_2 凝胶。将湿凝胶用少量的酒精覆盖老化 1 天,再用酒精替换 3 次,每次 12 小时。

[0018] 将 SiO_2 湿凝胶放入超临界干燥设备中,取摩尔比为 3:1 部分水解的溶胶和正硅酸乙酯混合溶液放入高压釜中,预充 2MPa 的氮气,再以 1℃ /min 的速率将高压釜温度升至 300℃,同时压强升至 15MPa。保持 1 小时后,以 30KPa/min 速率将酒精排出。最后高压釜自然降至常温,取出样品。 SiO_2 气凝胶经 800℃ 高温处理 2h 降至常温后,将气凝胶放入乘有一定量六甲基二硅胺烷(HMDS)的密闭容器中,静置于室温 2 天。其中六甲基二硅胺烷与样品的相对应比例为 5ml :1g。

[0019] 获得样品的密度为 117mg/cm³。1000℃ 处理 2h 后收缩为 5%。

[0020] 实施例 2:

第一步先以硅酸甲酯、甲醇、不足量的水和适量盐酸按照摩尔比为 1: 3: 1.2: 3×10^{-5} 混合。混合液在 85℃ 下回流 20 小时以实现充分混合并提高水解速率,然后 95℃ 时蒸馏 4 小时去除反应生成的甲醇,获得部分水解、部分缩聚的硅溶胶(CS),胶质颗粒的尺寸较小;第二步反应是将 CS 与乙腈、水和氨水按照体积比为 1:20: 1.6: 0.03 混合。经充分水解后获得 SiO_2 溶胶,然后将溶胶倒入模具中,约 20 分钟后经缩聚反应形成均匀透明的 SiO_2 凝胶。将湿凝胶用少量的酒精覆盖老化 1 天,再用酒精替换 3 次,每次 12 小时。

[0021] 将 SiO_2 湿凝胶放入超临界干燥设备中,取摩尔比为 3:1 部分水解的溶胶和正硅酸乙酯混合溶液放入高压釜中,预充 2MPa 的氮气,再以 1℃ /min 的速率将高压釜温度升至 300℃,同时压强升至 15MPa。保持 1 小时后,以 30KPa/min 速率将酒精排出。最后高压釜自然降至常温,取出样品。 SiO_2 气凝胶经 800℃ 高温处理 2h 降至常温后,将气凝胶放入乘有一定量六甲基二硅胺烷(HMDS)的密闭容器中,静置于室温 2 天。其中六甲基二硅胺烷与样品的相对应比例为 5ml :1g。

[0022] 获得样品的密度为 72mg/cm³。1000℃ 处理 2h 后收缩为 6%。样品 1200℃ 处理 2h 后比表面积仍高达 280m²/g。其热处理前后的孔径分布图如图 1 所示,1000℃ 处理后其孔径主要分布在 0-50nm 之间,平均孔径为 26.5nm。

[0023] 实施例 3:

第一步先以硅酸甲酯、甲醇、不足量的水和适量盐酸按照摩尔比为 1: 2.8: 1.4: 4×10^{-5} 混合。混合液在 85℃ 下回流 20 小时以实现充分混合并提高水解速率,然后 95℃ 时蒸馏 4 小时去除反应生成的甲醇,获得部分水解、部分缩聚的硅溶胶(CS),胶质颗粒的尺寸较小;第二步反应是将 CS 与乙腈、水和氨水按照体积比为 1:30: 1.6: 0.03 混合。经充分水解后获得 SiO_2 溶胶,然后将溶胶倒入模具中,约 20 分钟后经缩聚反应形成均匀透明的 SiO_2

凝胶。将湿凝胶用少量的酒精覆盖老化 1 天,再用酒精替换 3 次,每次 12 小时。

[0024] 将 SiO_2 湿凝胶放入超临界干燥设备中,取摩尔比为 3:1 部分水解的溶胶和正硅酸乙酯混合溶液放入高压釜中,预充 2MPa 的氮气,再以 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率将高压釜温度升至 300°C ,同时压强升至 15MPa。保持 1 小时后,以 30KPa/min 速率将酒精排出。最后高压釜自然降至常温,取出样品。 SiO_2 气凝胶经 800°C 高温处理 2h 降至常温后,将气凝胶放入乘有一定量六甲基二硅胺烷(HMDS)的密闭容器中,静置于室温 2 天。其中六甲基二硅胺烷与样品的相对应比例为 5ml :1g。

[0025] 获得样品的密度为 $55\text{mg}/\text{cm}^3$ 。 1000°C 处理 2h 后收缩为 7%。其热处理前后的表面形貌如图 2 所示。

[0026] 实施例 4 :

第一步先以硅酸甲酯、甲醇、不足量的水和适量盐酸按照摩尔比为 1: 2.1: 1.3: 5×10^{-5} 混合。混合液在 85°C 下回流 20 小时以实现充分混合并提高水解速率,然后 95°C 时蒸馏 4 小时去除反应生成的甲醇,获得部分水解、部分缩聚的硅溶胶(CS),胶质颗粒的尺寸较小;第二步反应是将 CS 与乙腈、水和氨水按照体积比为 1:5: 1.1: 0.02 混合。经充分水解后获得 SiO_2 溶胶,然后将溶胶倒入模具中,约 20 分钟后经缩聚反应形成均匀透明的 SiO_2 凝胶。将湿凝胶用少量的酒精覆盖老化 1 天,再用酒精替换 3 次,每次 12 小时。

[0027] 将 SiO_2 湿凝胶放入超临界干燥设备中,取摩尔比为 3:1 部分水解的溶胶和正硅酸乙酯混合溶液放入高压釜中,预充 2MPa 的氮气,再以 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率将高压釜温度升至 300°C ,同时压强升至 15MPa。保持 1 小时后,以 30KPa/min 速率将酒精排出。最后高压釜自然降至常温,取出样品。 SiO_2 气凝胶经 800°C 高温处理 2h 降至常温后,将气凝胶放入乘有一定量六甲基二硅胺烷(HMDS)的密闭容器中,静置于室温 2 天。其中六甲基二硅胺烷与样品的相对应比例为 5ml :1g。

[0028] 获得样品的密度为 $180\text{mg}/\text{cm}^3$ 。 1000°C 处理 2h 后收缩为 5%。其热处理前后的红外图谱如图 3 所示。

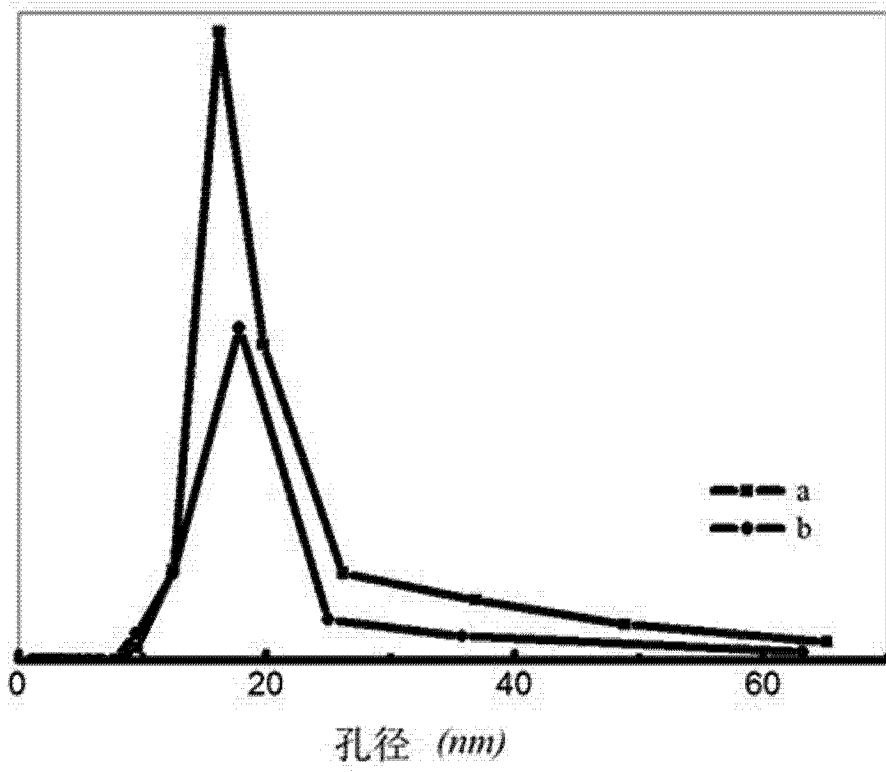


图 1

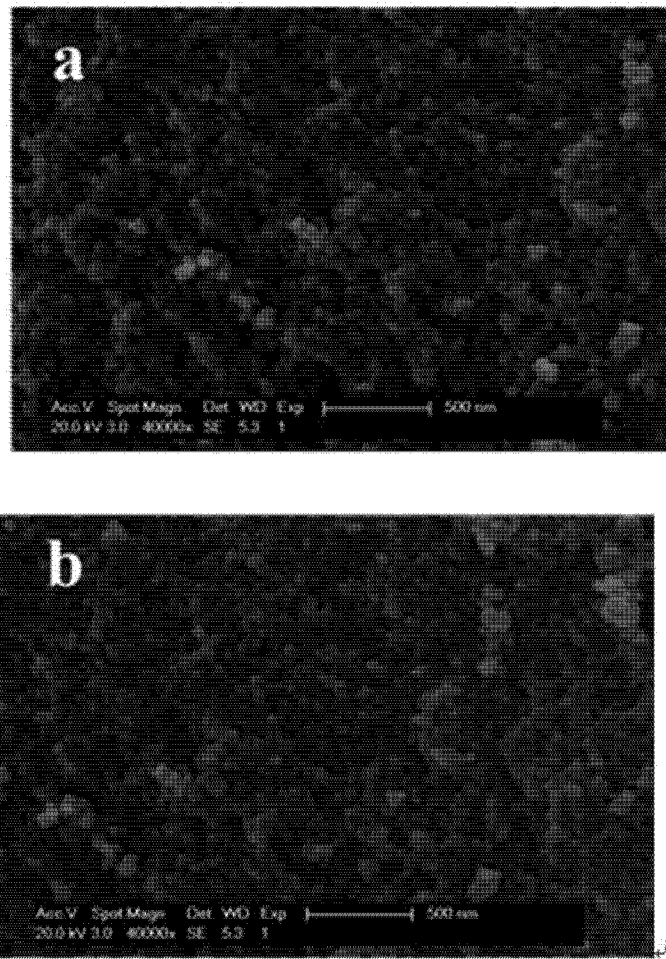


图 2

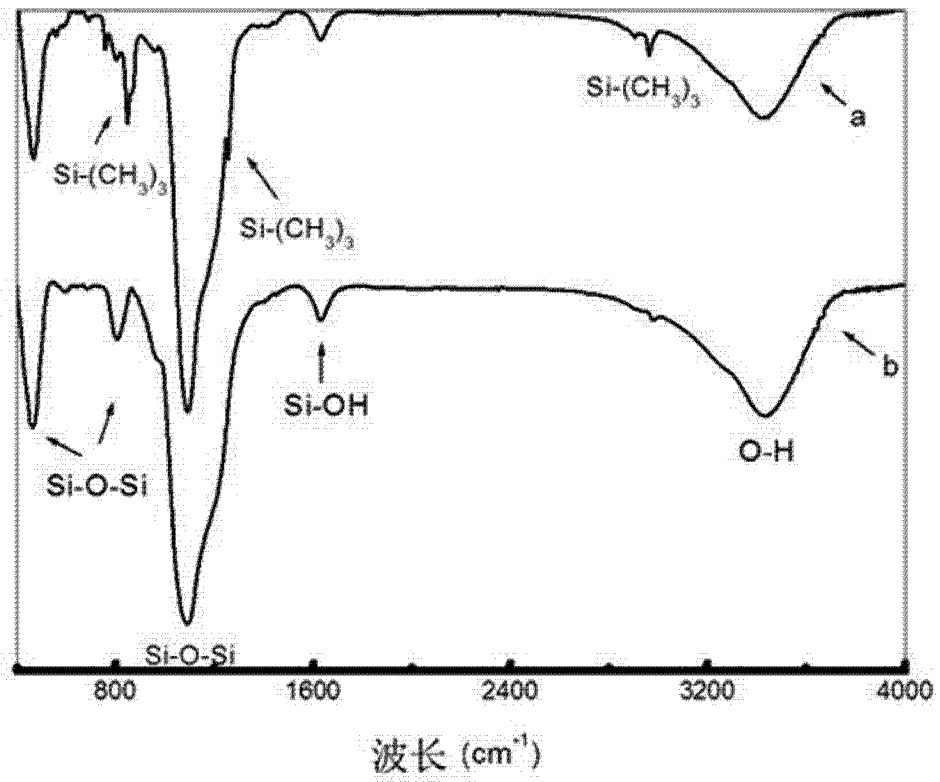


图 3