



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107922203 B

(45) 授权公告日 2020.11.27

(21) 申请号 201780002091.4  
 (22) 申请日 2017.03.16  
 (65) 同一申请的已公布的文献号  
 申请公布号 CN 107922203 A  
 (43) 申请公布日 2018.04.17  
 (30) 优先权数据  
 10-2016-0036641 2016.03.28 KR  
 (85) PCT国际申请进入国家阶段日  
 2017.12.19  
 (86) PCT国际申请的申请数据  
 PCT/KR2017/002847 2017.03.16  
 (87) PCT国际申请的公布数据  
 W02017/171279 KO 2017.10.05  
 (73) 专利权人 株式会社LG化学  
 地址 韩国首尔  
 专利权人 仁荷大学校产学协力团  
 (72) 发明人 金礼训 李悌均 黄海镇 李京真  
 (74) 专利代理机构 北京鸿元知识产权代理有限公司 11327  
 代理人 李静 张云志

(51) Int.Cl.  
 C01B 33/158 (2006.01)  
 (56) 对比文件  
 KR 10-1310286 B1, 2013.09.12  
 KR 10-0651243 B1, 2006.11.30  
 US 2009/0247655 A1, 2009.10.01  
 CN 101646622 A, 2010.02.10  
 KR 10-2013-0128365 A, 2013.11.26  
 KR 10-2015-0093064 A, 2015.08.17  
 CN 105377759 A, 2016.03.02  
 CN 103476707 A, 2013.12.25  
 吴家胜.微米级球形二氧化硅粉体的控制制备研究.《中国优秀硕士学位论文全文数据库·工程技术I辑》.2009,2.1.2.1节.  
 杨海龙等.水玻璃制备SiO<sub>2</sub>气凝胶微球的研究.《功能材料》.2008,第39卷(第8期),全文.  
 Sun Ki Hong et al.Synthesis of spherical silica aerogel powder by emulsion polymerization technique.《Ceramic Processing Research》.2012,第13卷全文.

审查员 张耀文

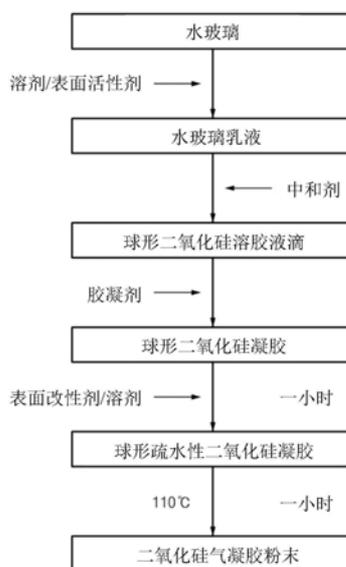
权利要求书1页 说明书9页 附图3页

(54) 发明名称

球形二氧化硅气凝胶颗粒的制备方法和由其制备的球形二氧化硅气凝胶颗粒

(57) 摘要

本发明涉及一种球形二氧化硅气凝胶颗粒的制备方法和由此制备的球形二氧化硅气凝胶颗粒。可以提供球形二氧化硅气凝胶颗粒的制备方法,因为在特定步骤中使用表面活性剂使得水玻璃溶液的液滴以均匀的尺寸均匀地分散在非水溶剂中,从而缩短处理时间并且提高生产率,因此该制备方法适合于大规模生产。可以提供通过所述制备方法制备的具有均匀尺寸的球形二氧化硅气凝胶颗粒,其中,所述球形二氧化硅气凝胶颗粒具有较高的加工性能和优异的流动性。



CN 107922203 B

1. 一种球形二氧化硅气凝胶颗粒的制备方法,包括:
  - a) 将水玻璃溶液与溶剂混合以制备混合溶液;
  - b) 在制备二氧化硅溶胶之前向包含水玻璃溶液的液滴的混合溶液中添加表面活性剂;
  - c) 向所述混合溶液中添加中和剂以形成二氧化硅溶胶;
  - d) 向所述二氧化硅溶胶中添加胶凝剂以形成二氧化硅凝胶;
  - e) 对所述二氧化硅凝胶进行溶剂置换,并且向所述二氧化硅凝胶中添加表面改性剂以使所述二氧化硅凝胶疏水化;以及
  - f) 对疏水化的二氧化硅凝胶进行干燥,其中,相对于所述混合溶液,所述表面活性剂以3.0%至9.0%的体积比被包含。
2. 根据权利要求1所述的制备方法,其中,步骤b)中的所述表面活性剂包括选自脱水山梨糖醇单油酸酯、脱水山梨糖醇单硬脂酸酯、脱水山梨糖醇单棕榈酸酯和脱水山梨糖醇单月桂酸酯中的一种或多种。
3. 根据权利要求1所述的制备方法,其中,相对于所述混合溶液,步骤c)中的所述中和剂以5%至10%的体积比被包含。
4. 根据权利要求1所述的制备方法,其中,步骤d)中的所述胶凝剂包括选自氨、丙酮、乙醇和异丙醇中的一种或多种。
5. 根据权利要求1所述的制备方法,其中,相对于所述混合溶液,步骤e)中的所述表面改性剂以5%至20%的体积比被包含。
6. 根据权利要求1所述的制备方法,其中,所述制备方法的总处理时间在1小时至5小时的范围内。
7. 通过权利要求1至6中的任意一项所述的制备方法制备的球形二氧化硅气凝胶颗粒。
8. 根据权利要求7所述的球形二氧化硅气凝胶颗粒,其中,所述球形二氧化硅气凝胶颗粒的平均粒径( $D_{50}$ )为 $1\mu\text{m}$ 至 $1,000\mu\text{m}$ 。
9. 根据权利要求7所述的球形二氧化硅气凝胶颗粒,其中,所述球形二氧化硅气凝胶颗粒的密度为 $0.05\text{g}/\text{cm}^3$ 至 $0.3\text{g}/\text{cm}^3$ 。
10. 根据权利要求7所述的球形二氧化硅气凝胶颗粒,其中,所述球形二氧化硅气凝胶颗粒的比表面积为 $500\text{m}^2/\text{g}$ 至 $900\text{m}^2/\text{g}$ 。
11. 根据权利要求7所述的球形二氧化硅气凝胶颗粒,其中,所述球形二氧化硅气凝胶颗粒用于选自绝热材料、吸湿剂、吸声材料、载体、低介电涂膜和防反射膜中的一种或多种。

## 球形二氧化硅气凝胶颗粒的制备方法和由其制备的球形二氧化硅气凝胶颗粒

### 技术领域

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2016年03月28日提交的韩国专利申请No.10-2016-0036641的优先权和权益,该申请的公开内容通过引用全部并入本申请中。

### 技术领域

[0003] 本发明涉及一种球形二氧化硅气凝胶颗粒的制备方法,更特别地,涉及一种特征为在特定步骤中使用表面活性剂的球形二氧化硅气凝胶颗粒的制备方法,以及由其制备的球形二氧化硅气凝胶颗粒。

### 背景技术

[0004] 二氧化硅气凝胶是纳米尺寸的二氧化硅( $\text{SiO}_2$ )粒子形成三维网状结构的并且具有95%以上的孔隙率的超多孔材料。因此,由于二氧化硅气凝胶具有非常高的孔隙率、比表面积和孔体积以及非常低的热导率、介电常数、折射率等,因此,二氧化硅气凝胶可以有效地应用于包括绝热材料、吸湿剂、各种载体、低介电涂膜、防反射膜等的多种领域。

[0005] 通常,二氧化硅气凝胶可以制备为整料和粉末状。当二氧化硅气凝胶为粉末状时,二氧化硅气凝胶可以与纤维复合,使得二氧化硅气凝胶以气凝胶毡或气凝胶片的形式商业化。因为毡或片材具有柔韧性,所以它可以被弯曲、折叠或切割成预定尺寸或形状。因此,二氧化硅气凝胶不仅可以应用于工业领域,如用于液化天然气(LNG)载体的绝热板、工业绝热材料、航天服、交通工具和车辆、以及发电用绝热材料,也可以应用于家庭用品,如夹克或鞋子。此外,当用于房屋(如公寓)中的防火门以及屋顶或地板时,二氧化硅气凝胶在防火方面非常有效。

[0006] 二氧化硅气凝胶粉末可以通过首先制备二氧化硅湿凝胶,机械粉碎二氧化硅湿凝胶,然后在超临界或常压条件下干燥粉碎的二氧化硅湿凝胶来制备。然而,在这种情况下,所述方法的缺点在于,由于该方法包括机械粉碎二氧化硅湿凝胶的工艺,因此,难以制备具有特定尺寸的气凝胶粉末。

[0007] 另外,细小二氧化硅气凝胶粉末的缺点在于,由于二氧化硅气凝胶粉末的重量非常轻,容易形成粉尘并且具有较差的粉末流动性,因此,操作性和加工性能会严重劣化。因此,迫切需要建立用于制备颗粒状的球形粉末的技术。

[0008] 韩国未审专利公开No.10-1310286公开了一种球形二氧化硅气凝胶粉末的制备方法,其包括:使用离子交换树脂由水玻璃溶液制备高纯度二氧化硅溶胶,并且对该二氧化硅溶胶进行溶剂置换和表面改性工艺。然而,该发明具有的缺点在于,由于所述制备方法本质上需要长时间的溶剂置换和表面改性工艺,因此球形二氧化硅气凝胶粉末由于低生产率而非常昂贵,并且由于使用离子交换树脂,因此不适合大规模生产。

[0009] 由水玻璃溶液制备二氧化硅气凝胶粉末的最困难的挑战包括:由于长的溶剂置换和表面改性工艺使得生产率劣化;难以得到具有均匀的球形的粉末等。

[0010] 因此,本发明人已经进行研究以解决上述问题,并且发现一种制备具有均匀的球形的球形二氧化硅气凝胶粉末的新方法,该方法能够缩短处理时间。

[0011] [现有技术文献]

[0012] 专利文献1:韩国未审查专利公开No.10-1310286

## 发明内容

[0013] 技术问题

[0014] 因此,本发明旨在解决现有技术的问题,并且本发明的一个目的是提供一种球形二氧化硅气凝胶颗粒的制备方法,因为使用表面活性剂使得水玻璃溶液的液滴以均匀的尺寸均匀地分散在非水溶剂中以缩短处理时间并且提高生产率,因此该制备方法适用于大规模生产。

[0015] 本发明的另一目的是提供通过所述制备方法制备的具有均匀尺寸的球形二氧化硅气凝胶颗粒,其中,所述球形二氧化硅气凝胶颗粒具有较高的加工性能和优异的流动性。

[0016] 技术方案

[0017] 为了解决上述问题,根据本发明的一个方面,提供一种球形二氧化硅气凝胶颗粒的制备方法,该制备方法包括:

[0018] a) 将水玻璃溶液与溶剂混合以制备混合溶液;

[0019] b) 向所述混合溶液中添加表面活性剂;

[0020] c) 向所述混合溶液中添加中和剂以形成二氧化硅溶胶;

[0021] d) 向所述二氧化硅溶胶中添加胶凝剂以形成二氧化硅凝胶;

[0022] e) 对所述二氧化硅凝胶进行溶剂置换,并且向所述二氧化硅凝胶中添加表面改性剂以使所述二氧化硅凝胶疏水化;以及

[0023] f) 对疏水化的二氧化硅凝胶进行干燥。

[0024] 根据本发明的另一方面,提供通过所述制备方法制备的球形二氧化硅气凝胶颗粒。

[0025] 有益效果

[0026] 根据本发明的球形二氧化硅气凝胶颗粒的制备方法通过使用表面活性剂使得具有均匀尺寸的水玻璃溶液的液滴均匀地分散在非水溶剂中,以在较短时间内进行胶凝、溶剂置换和表面改性,从而可以用于缩短处理时间并且提高生产率,因此适合于大规模生产。

[0027] 此外,由于所述球形二氧化硅气凝胶颗粒具有均匀的尺寸和优异的球形度,因此,由所述制备方法制备的球形二氧化硅气凝胶颗粒具有较高的加工性能和优异的流动性。

[0028] 此外,由于使用廉价的水玻璃作为制备二氧化硅气凝胶的原材料,并且可以回收利用用于溶剂置换和表面改性的昂贵的非水溶剂,因此,本发明可以有效地显著降低二氧化硅气凝胶的制造成本,并且通过使用常压干燥方法,可以有效地降低工艺中的风险和成本。

## 附图说明

[0029] 图1是示出根据本发明的球形二氧化硅气凝胶颗粒的制备方法的示意图;

[0030] 图2A是在本发明的实施例1中制备的球形二氧化硅气凝胶颗粒的扫描电镜(SEM)

图像(比例尺:50.0 $\mu\text{m}$ ) ;

[0031] 图2B是在本发明的实施例1中制备的球形二氧化硅气凝胶颗粒的SEM图像(比例尺:1.0 $\mu\text{m}$ ) ;

[0032] 图3是在本发明的比较例1中制备的球形二氧化硅气凝胶颗粒的SEM图像(比例尺:50.0 $\mu\text{m}$ ) ;

[0033] 图4是在本发明的比较例2中制备的球形二氧化硅气凝胶颗粒的SEM图像(比例尺:50.0 $\mu\text{m}$ ) ;

[0034] 图5是在本发明的比较例3中制备的球形二氧化硅气凝胶颗粒的SEM图像(比例尺:50.0 $\mu\text{m}$ ) ;

[0035] 图6是在本发明的比较例4中制备的球形二氧化硅气凝胶颗粒的SEM图像(比例尺:50.0 $\mu\text{m}$ ) 。

### 具体实施方式

[0036] 下文中,将进一步详细地描述本发明以帮助理解本发明。在这种情况下,在本说明书和所附权利要求书中使用的术语和/或词语不能解释为局限于通常使用的含义或字典中的含义,而是应当基于发明人已经适当地定义术语的概念以便以最佳方式描述本发明的原则,解释为与本发明的技术范围相一致的含义和概念。

[0037] 本发明提供一种球形二氧化硅气凝胶颗粒的制备方法,包括:

[0038] a) 将水玻璃溶液与溶剂混合以制备混合溶液;

[0039] b) 向所述混合溶液中添加表面活性剂;

[0040] c) 向所述混合溶液中添加中和剂以形成二氧化硅溶胶;

[0041] d) 向所述二氧化硅溶胶中添加胶凝剂以形成二氧化硅凝胶;

[0042] e) 对所述二氧化硅凝胶进行溶剂置换,并且向所述二氧化硅凝胶中添加表面改性剂以使所述二氧化硅凝胶疏水化;以及

[0043] f) 对疏水化的二氧化硅凝胶进行干燥。

[0044] 首先,本发明包括步骤a):将水玻璃溶液与溶剂混合以制备混合溶液。

[0045] 根据本发明的一个示例性实施方案,水玻璃可以由 $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$  ( $n=2$ 至 $4$ ) 和少量 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 组成,并且浓度可以为28重量%至30重量%。

[0046] 水玻璃表现出高粘合强度并且为强碱性。在这种情况下,用酸中和水玻璃得到沉淀物,然后将该沉淀物称为二氧化硅凝胶。二氧化硅凝胶可以用作干燥剂。

[0047] 在使用常规气凝胶的气凝胶粉末的情况下,在溶胶-凝胶合成中使用诸如三甲氧基硅烷(TMOS)或四乙氧基硅烷(TEOS)的醇盐材料作为原料。气凝胶粉末通过将诸如TMOS和TEOS的金属醇盐材料分散在诸如乙醇或异丙醇的溶剂中,然后使醇盐材料聚合和水解来制备。在这种情况下,气凝胶粉末的缺点在于,由于使用昂贵的醇盐材料,因此气凝胶粉末具有较高的单位生产成本。

[0048] 然而,在本发明中,气凝胶粉末的优点在于,由于使用廉价的工业用水玻璃作为原材料,因此可以显著降低二氧化硅气凝胶的制造成本。

[0049] 同时,由于常规水玻璃容易随着待混合的溶剂的pH的变化而胶凝,因此,在制备二氧化硅气凝胶时,可以在胶凝的时间点之前/之后使用不同的溶剂稳定。具体地,在胶凝之

前可以使用不与水玻璃反应的溶剂,并且在胶凝之后,可以限制性地使用适合于与胶凝之后产生的物质混合的溶剂类型。

[0050] 因此,当将水玻璃溶液与溶剂混合时,水玻璃溶液与溶剂不相互反应,但是可以形成球形的水玻璃溶液的液滴,使得液滴包含在混合溶液中。

[0051] 根据本发明的一个示例性实施方案,可以用于制备步骤a)的混合溶液的溶剂是不引起水玻璃的pH变化的溶剂。具体地,可以使用疏水性非极性有机溶剂作为溶剂。更具体地,可以使用己烷或环戊烷作为溶剂。

[0052] 接下来,本发明包括步骤b):向混合溶液中添加表面活性剂。

[0053] 表面活性剂是吸附至液体的表面以增加界面处的活性并且显著改变液体的性能的物质。在本发明中,表面活性剂用于防止混合溶液中水玻璃溶液的液滴之间的聚集,并且使水玻璃溶液的液滴稳定。

[0054] 换言之,在本发明中,可以将表面活性剂添加到混合溶液中,使得表面活性剂吸附至水玻璃溶液的表面上,从而形成具有均匀尺寸的水玻璃溶液的液滴,并且使水玻璃溶液的液滴均匀地分散在诸如己烷等的溶剂中。

[0055] 均匀分散在溶剂中的具有 $1\mu\text{m}$ 至 $1,000\mu\text{m}$ 的均匀尺寸的水玻璃溶液的液滴可以在短时间内进行胶凝、溶剂替换和表面改性工艺,使得二氧化硅气凝胶颗粒的总处理时间可以降低在1小时至5小时的范围内,更具体地在1小时至2小时的范围内。本说明书中所使用的术语“总处理时间”指进行根据本发明的制备方法的所有步骤a)至f)所需的时间。

[0056] 这样,由于可以通过显著缩短处理时间来原因解决常规方法的需要长时间的溶剂置换和表面改性工艺的问题,因此,本发明的制备方法具有改善生产率的效果,从而降低产品价格并且能够实现大规模生产。

[0057] 具体地,用于本发明的步骤b)的表面活性剂可以包括选自脱水山梨糖醇单油酸酯、脱水山梨糖醇单硬脂酸酯、脱水山梨糖醇单棕榈酸酯和脱水山梨糖醇单月桂酸酯中的一种或多种。更具体地,表面活性剂可以是脱水山梨糖醇单油酸酯(SPAN 80)。

[0058] 相对于混合溶液,表面活性剂的用量可以为3.0体积%至9.0体积%,具体地为3体积%至7体积%,但是表面活性剂的范围和最佳含量可以根据混合溶液的组成比(水玻璃:己烷)而变化。当表面活性剂的用量为小于3.0体积%的非常小的量时,会难以形成具有均匀尺寸的水玻璃溶液的液滴。另一方面,当表面活性剂的用量为大于9.0体积%的过多的量时,可以得到具有较小的均匀尺寸的水玻璃溶液的液滴,但是会引起液滴与制得的粉末之间的关于聚集的问题以及多次洗涤之后表面活性剂的残留的问题。因此,理想的是在所述含量范围内优选添加表面活性剂。

[0059] 另外,最重要的是在特定步骤中添加表面活性剂的工艺顺序。具体地,在本发明中,优选地在制备二氧化硅溶胶之前将表面活性剂添加到包含水玻璃溶液的液滴的混合溶液中。

[0060] 通常,由于二氧化硅溶胶具有非常高的粒子表面活性,因此,二氧化硅溶胶具有容易引起粒子之间的聚集或不均匀的聚合/缩合反应的特性。例如,即使在不存在催化剂的情况下将二氧化硅溶胶放置在室温下,也会引起异常胶凝或不均匀的粒子的形成。当将表面活性剂添加到具有这种特性的二氧化硅溶胶中时,可以在短时间内形成液滴,但是难以长时间地将液滴保持在稳定状态或者均匀地控制液滴的尺寸。此外,在胶凝之后也会需要大

量的时间来进行表面改性和溶剂置换。这种问题对于制备实验室规模的少量的二氧化硅气凝胶不是一个很大的障碍。然而,当将二氧化硅溶胶应用于大规模生产的工艺时,不能确保最终产品的形状和性能。相反,由于水玻璃溶液稳定并且具有较低的反应性,因此,即使暴露于空气或水分时,水玻璃溶液也可以稳定地保持完整。因此,当将表面活性剂添加到水玻璃溶液中以形成液滴时,可以容易地控制液滴的均匀尺寸。因此,容易制备单分散的液滴,并且即使当将液滴长时间储存以用于随后的工艺时,也可以稳定地保持具有均匀尺寸的液滴。因此,表面活性剂的添加应当在形成二氧化硅溶胶之前进行。

[0061] 然后,本发明包括步骤c):向混合溶液中添加中和剂以形成二氧化硅溶胶。

[0062] 相对于混合溶液,根据本发明的步骤c)的中和剂的用量可以为5体积%至10体积%,具体地为5体积%至8体积%。当中和剂的用量为小于5体积%的较小量时,不能充分地去除在制备之后作为杂质的水玻璃的Na离子。另一方面,当中和剂的用量为大于10体积%的过多量时,由于pH改变,会引起不充分的胶凝。因此,理想的是在所述含量范围内添加中和剂。

[0063] 在步骤c)之后,本发明还可以包括:另外以400rpm至800rpm搅拌所述混合溶液以形成球形二氧化硅溶胶的液滴。由于随着搅拌速度的增加可以得到具有较小均匀尺寸的二氧化硅溶胶的液滴,因此,可以将二氧化硅气凝胶的尺寸调节为较小。然而,即使当搅拌速度增加至800rpm以上时,增加搅拌速度的效果实际上并不显著。因此,理想的是将搅拌速度保持在所述范围内。

[0064] 随后,本发明包括步骤d):向二氧化硅溶胶中添加胶凝剂以形成二氧化硅凝胶。

[0065] 用于本发明的胶凝剂可以包括选自氨、丙酮、乙醇和异丙醇中的一种或多种。

[0066] 例如,氨为水溶液的形式,因此可以使用移液管等逐滴添加。通过添加氨使混合溶液的pH增加。在这种情况下,优选将pH值调节至pH为5至7。当pH值超出该pH范围时,由于胶凝时间增加,会发生二氧化硅溶胶的液滴之间的聚集,使得难以制备球形颗粒。更具体地,可以将pH值调节至pH为6至6.5。当pH值满足该pH范围时,胶凝可以在10分钟内终止,并且可以得到球形二氧化硅湿凝胶。

[0067] 另外,胶凝之后的老化步骤可以在30°C至80°C下进行。

[0068] 当老化步骤在低于30°C下进行,球形二氧化硅湿凝胶不会充分老化。另一方面,当老化步骤在高于80°C(高于乙醇的沸点)下进行,溶剂会被蒸发。因此,老化步骤可以在30°C至80°C下进行10分钟至24小时,以便在凝胶中形成完整的网状结构。

[0069] 然后,本发明包括步骤e):对二氧化硅凝胶进行溶剂置换,并向二氧化硅凝胶中添加表面改性剂以使二氧化硅凝胶疏水化。

[0070] 在由二氧化硅前体如水玻璃制备湿凝胶之后,应当在不破坏显微结构的情况下除去湿凝胶中的液体组分。在这种情况下,湿凝胶具有充满水的孔。当通过随后的干燥工艺除去溶剂时,由于当液体溶剂蒸发为气相时在气/液界面处的水的高表面张力,孔结构会收缩和破裂。结果,引起最终制备的二氧化硅气凝胶的比表面积降低和孔结构的改变。因此,为了保持湿凝胶的孔结构,必须用具有相对较低的表面张力的有机溶剂来置换具有高表面张力的水。

[0071] 作为待置换溶剂,可以使用亲水性极性有机溶剂,具体地为醇类溶剂,包括:一元醇,如甲醇、乙醇、异丙醇或丁醇;多元醇,如甘油、乙二醇、丙二醇、二乙二醇、二丙二醇或山

梨糖醇；以及它们中的两种以上的混合物作为可以在胶凝之后与二氧化硅凝胶混合的溶剂。更具体地，在这些溶剂中，考虑到与水和疏水性气凝胶的可混溶性，可以使用具有1至6个碳原子的一元醇类溶剂，如甲醇、乙醇、异丙醇或丁醇。

[0072] 另外，干燥的二氧化硅气凝胶在刚刚干燥之后具有保持在低水平的热导率，但是具有的缺点为，随着存在于二氧化硅表面上的亲水性硅烷醇基 (Si-OH) 吸收空气中的水分，热导率逐渐提高。因此，为了保持较低的热导率，二氧化硅气凝胶的表面必须被改性为具有疏水性。

[0073] 因此，在本发明中，通过添加表面改性剂将亲水性凝胶改性为疏水性凝胶。此处，可以使用选自六甲基二硅烷 (HMDS)、乙基三乙氧基硅烷、三甲氧基硅烷、三乙基乙氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、三甲基氯硅烷 (TMCS) 和三乙基氯硅烷中的一种或多种作为本发明的表面改性剂，但是本发明不限于此。

[0074] 然而，相对于混合溶液，表面改性剂的用量优选为5体积%至20体积%。当表面改性剂的用量小于5体积%时，由于表面改性速率较低，会引起颗粒密度的增加，并且制得的粉末的疏水性水平会严重劣化。另一方面，当表面改性剂的用量大于20体积%时，由于表面改性速率突然改变，难以保持二氧化硅凝胶的球形形状，或者由于使用过量的表面改性剂，加工或制造成本会显著增加。

[0075] 这种表面改性工艺在室温下进行一小时，并且可以反复进行4至6次。此外，表面改性工艺可以在中等温度 (60°C 以下) 下进行。在这种情况下，可以通过增加反应速率来减少表面改性工艺的时间和次数。

[0076] 最后，本发明包括步骤f)：对疏水性二氧化硅凝胶进行干燥。

[0077] 在对表面改性后残留的副产物进行干燥之前，可以用非极性有机溶剂洗涤副产物，然后干燥以制备高纯度的二氧化硅气凝胶颗粒。

[0078] 具体地，可以使用选自异丙醇、己烷、庚烷、二甲苯和环己烷中的一种或多种非极性有机溶剂来进行洗涤。

[0079] 另外，干燥可以使用常压干燥方法在70°C至200°C下进行。除了本发明的常压干燥方法之外，二氧化硅气凝胶可以使用超临界干燥方法或真空抽提方法制备。然而，由于超临界干燥方法需要诸如高压釜的昂贵的设备，并且具有高温和高压的风险，因此，由于较高的单位生产成本和工艺风险，超临界干燥方法不适合二氧化硅气凝胶的大规模生产和商业化。

[0080] 为了改善上述问题，本发明的特征为提供一种使用常压干燥方法制备具有较低的密度和热导率的球形疏水性二氧化硅气凝胶颗粒的市售方法。

[0081] 另外，本发明提供根据本发明的球形二氧化硅气凝胶颗粒的制备方法制备的球形二氧化硅气凝胶颗粒。

[0082] 由于本发明的二氧化硅气凝胶具有球形形状作为具有均匀尺寸的颗粒，并且具有低振实密度和高比表面积，因此，所述二氧化硅气凝胶的特征为表现出较高的加工性能和优异的流动性。

[0083] 本发明的球形二氧化硅气凝胶颗粒的特征为具有1 $\mu\text{m}$ 至1,000 $\mu\text{m}$ 的平均粒径 ( $D_{50}$ )。

[0084] 在本发明中，平均粒径 ( $D_{50}$ ) 可以，例如，使用激光衍射方法或扫描电镜 (SEM) 图像来测量。颗粒的平均粒径 ( $D_{50}$ ) 可以定义为相对于50%的粒径分布计算的粒径。

[0085] 另外,通过本发明的制备方法可以得到具有较小的均匀尺寸的球形二氧化硅气凝胶颗粒。在这种情况下,所述球形二氧化硅气凝胶颗粒的密度为 $0.05\text{g}/\text{cm}^3$ 至 $0.3\text{g}/\text{cm}^3$ ,比表面积为 $500\text{m}^2/\text{g}$ 至 $900\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0086] 本发明的球形二氧化硅气凝胶颗粒可以有效地用于选自绝热材料、吸湿剂、吸声材料、载体、低介电涂膜和防反射膜中的一种或多种。

[0087] 下文中,将详细描述本发明的实施例,使得本发明所属领域的普通技术人员可以容易地实施本发明。然而,应当理解的是,本发明可以以多种不同的形式实施,并且不限于下面公开的实施方案。

#### [0088] 实施例1

[0089] 用蒸馏水稀释水玻璃(购自Young Il Chemical Co.,Ltd.的硅酸钠;二氧化硅含量:28重量至30重量%, $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}=3.52:1$ )以制备 $\text{SiO}_2$ 含量为7.5重量%的水玻璃溶液。之后,将该水玻璃溶液与己烷以1:1的体积比混合以制备混合溶液。作为表面活性剂,将脱水山梨糖醇单油酸酯(SPAN 80)以5%的体积比添加到混合溶液中。随后,相对于混合溶液,以10%的体积比添加作为中和剂的乙酸,并以1:2(混合溶液:胶凝剂)的体积比添加作为胶凝剂的异丙醇,以制备二氧化硅凝胶。将胶凝的二氧化硅以外的溶剂除去之后,添加乙醇以进行溶剂置换,并且相对于混合溶液,以17%的体积比添加作为表面改性剂的HMDS,搅拌,然后保持大约一个小时。将得到的气凝胶用乙醇洗涤,然后在 $110^\circ\text{C}$ 的烘箱中干燥以制备球形疏水性气凝胶。

#### [0090] 实施例2至8

[0091] 在如下面的表1中所列出的不同的制备条件下,以与实施例1中相同的方式制备球形二氧化硅气凝胶颗粒。

#### [0092] 比较例1至4

[0093] 在如下面的表1中所列改变制备条件下,以与实施例1中相同的方式制备球形二氧化硅气凝胶颗粒。特别地,比较例4的球形二氧化硅气凝胶颗粒通过在制备二氧化硅溶胶之后添加表面活性剂从而以与实施例1中不同的工艺顺序制备。

#### [0094] [表1]

	表面活性剂 (SPAN 80, 体 积%)	中和剂(体 积%)	胶凝剂	胶凝溶剂	表面改性剂
[0095] 实施例 1	5%	10%	异丙醇	乙醇	HMDS 17%

	实施例 2	5%	10%	氨(30%)	乙醇	HMDS 8.5%
	实施例 3	5%	10%	异丙醇	乙醇	HMDS 8.5%
	实施例 4	5%	10%	氨(30%)	环戊烷	HMDS 8.5%
	实施例 5	5%	10%	氨(30%)	己烷	HMDS 8.5%
	实施例 6	5%	5%	氨(30%)	乙醇	HMDS 8.5%
[0096]	实施例 7	5%	5%	氨(30%)	丙酮	HMDS 1.7%
	实施例 8	5%	5%	氨(30%)	丙酮	TMCS 17%
	比较例 1	-	10%	异丙醇	乙醇	HMDS 17%
	比较例 2	2.5%				
	比较例 3	10%				
	比较例 4	5%				

[0097] 实验例1:扫描电镜 (SEM) 图像的测定

[0098] 测定在实施例1和比较例1至4中制备的球形二氧化硅气凝胶颗粒的SEM图像。

[0099] 如图2A和图2B(实施例1)中所示,可以看出,通过本发明的方法制备的二氧化硅气凝胶是具有10 $\mu$ m至50 $\mu$ m的均匀尺寸的球形颗粒。

[0100] 同时,如图3(比较例1)中所示,可以看出,二氧化硅气凝胶具有球形,但是具有增大的粒径。如图4(比较例2)中所示,可以看出,二氧化硅气凝胶的部分粒子具有较差的球形度。此外,如图5(比较例3)中所示,可以看出,由于粒子之间存在杂质或聚集,二氧化硅气凝胶的部分粒子具有较差的球形度。

[0101] 如图6(比较例4)中所示,可以看出,二氧化硅气凝胶具有球形,但是具有增加的粒径,如图1中一样。

[0102] 实验例2:物理性能的评价

[0103] 测量在实施例和比较例中制备的球形二氧化硅气凝胶颗粒的振实密度、疏水性水平和BET表面积。结果列于下面的表2中。

[0104] 振实密度使用振实密度测试仪(购自Logan Instruments Co.,Ltd.的TAP-2S)来分析,疏水性水平如下评价:通过将气凝胶粉末压缩成型为圆盘状(直径为25mm,厚度为5mm)来得到成型样品,将一滴水滴落在成型样品的表面上之后,由水的接触角评价。接触角通过使用测角器由图像测得,该图像通过拍摄水滴与样品之间的接触区域的特写图像来得到。在这种情况下,当接触角小于或等于90°时,疏水性水平被评价为低,当接触角大于或等于90°时,疏水性水平被评价为高。使用购自Micromeritics Instrument Corp.的ASAP 2010系统,以随着分压(0.01<p/p0<1)被吸附的氮气的量来分析BET表面积。

[0105] [表2]

	振实密度(g/cm <sup>3</sup> )	疏水性水平	BET表面积(m <sup>2</sup> /g)
实施例1	0.10	高	729
实施例2	0.10	低	699

实施例3	0.09	低	810
实施例4	0.16	高	656
实施例5	0.20	低	457
实施例6	0.13	高	754
实施例7	0.26	低	411
实施例8	0.34	高	371
比较例1	0.75	低	213
比较例2	0.34	高	354
比较例3	0.16	高	524
比较例4	0.72	低	266

[0107] <使用表面活性剂的作用>

[0108] 如表2中所示,可以证实,使用表面活性剂的本发明的实施例1至8的球形二氧化硅气凝胶颗粒通常具有低振实密度和高比表面积。

[0109] 另一方面,可以看出,如图3中所示,未使用表面活性剂的比较例1的球形二氧化硅气凝胶颗粒具有球形,但是具有非常大的粒径,并且由于振实密度显著增加,球形二氧化硅气凝胶颗粒具有较差的物理性能。

[0110] <使用的表面活性剂的量的作用>

[0111] 另外,当使用表面活性剂时,可以看出,当表面活性剂未在适当的含量范围内使用时,不能获得本发明的预期效果。

[0112] 具体地,可以看出,表面活性剂的用量相对于混合溶液为5重量%的本发明的实施例1的二氧化硅气凝胶颗粒具有均匀尺寸的球形,并且具有低振实密度和高比表面积。另一方面,可以看出,如图4中所示,在表面活性剂的用量为2.5重量%的比较例2的情况下,部分颗粒具有较差的球形度,颗粒的尺寸不均匀,并且发生颗粒之间的聚集,并且与本发明相比,振实密度也稍微增加。此外,可以看出,表面活性剂的用量为10重量%的比较例3的二氧化硅气凝胶颗粒具有稍低的振实密度,但是由于使用过量的SPAN 80,因此,即使在洗涤之后,SPAN 80仍作为杂质残留,或者如图5中所示,发生颗粒之间的聚集。

[0113] <添加表面活性剂的工艺顺序的作用>

[0114] 当使用表面活性剂时,还可以看出,最重要的是在步骤中使用表面活性剂的工艺顺序。

[0115] 具体地,可以看出,如图6中所示,与在水玻璃溶液的液滴的形成过程中使用表面活性剂的实施例1的二氧化硅气凝胶颗粒相比,在形成二氧化硅溶胶之后添加表面活性剂的比较例4的二氧化硅气凝胶颗粒具有球形,但是具有显著增加的粒径,并且由于振实密度显著增加,因此球形二氧化硅气凝胶颗粒具有较差的物理性能。

[0116] 由于这些测量结果与不使用表面活性剂的比较例1的测量结果相似,因此,可以证实,当在制备二氧化硅溶胶之后添加表面活性剂时,不能获得本发明的效果。

[0117] 尽管为了说明的目的已经公开文本中提出的本发明,但是本发明所属领域的技术人员应当理解的是,在不脱离本发明的范围和精神的情况下,可以进行各种修改和改变。因此,上面公开的示例性实施方案在所有方面都是说明性的,而不意在限制本发明。

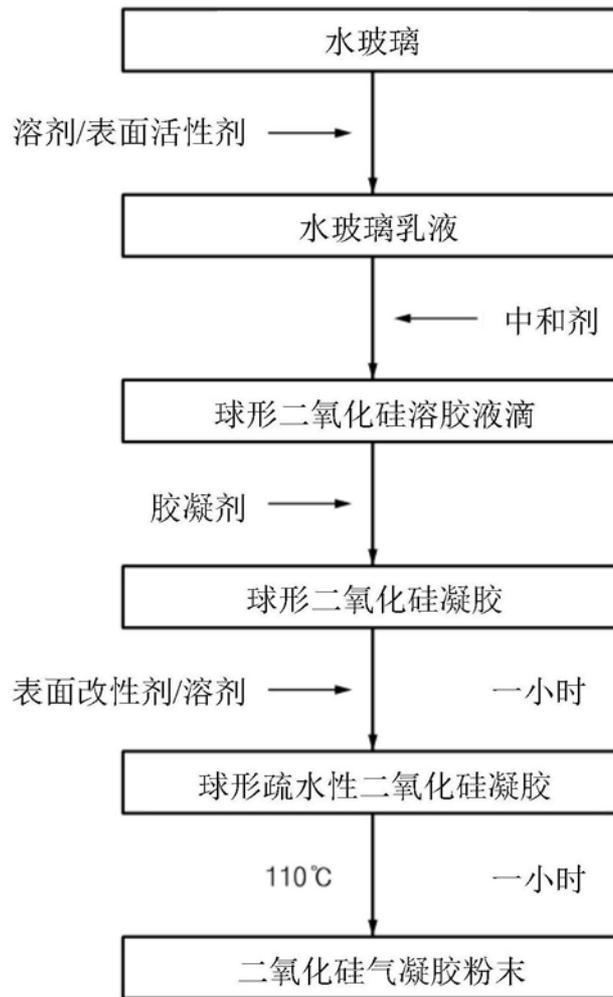


图1

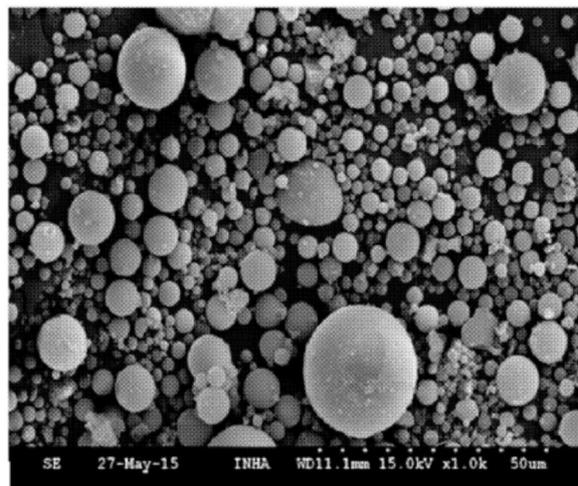


图2A

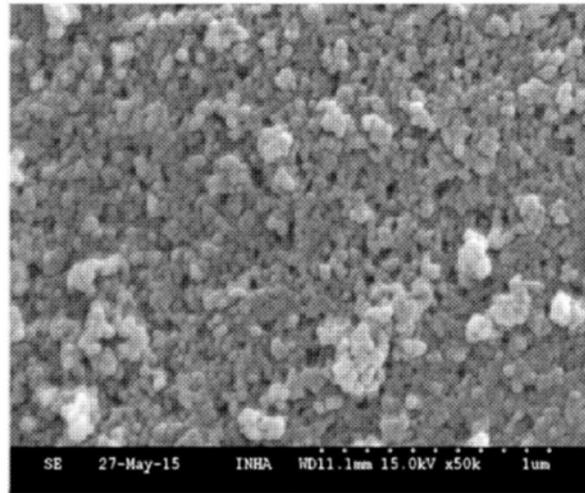


图2B

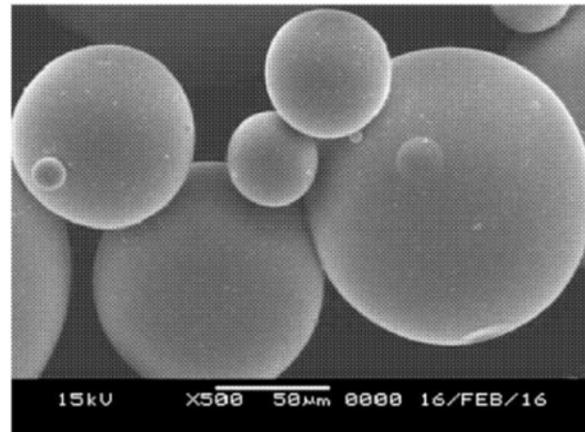


图3

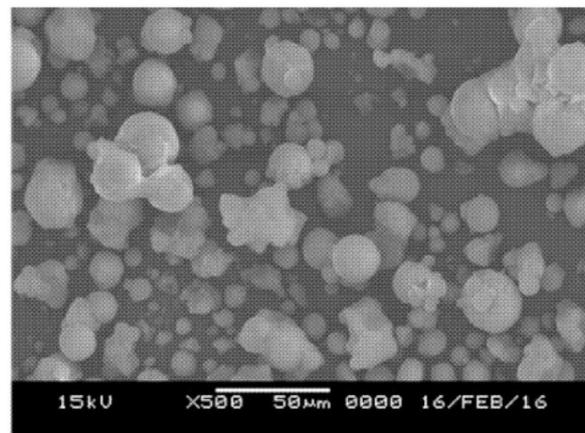


图4

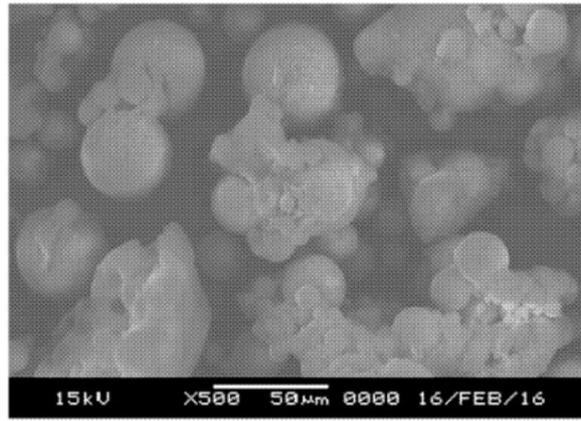


图5

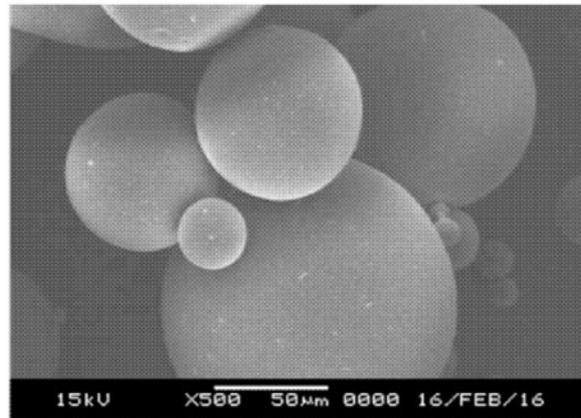


图6