



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103738971 B

(45) 授权公告日 2015. 07. 08

(21) 申请号 201310725176. 9

(22) 申请日 2013. 12. 25

(73) 专利权人 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 赵斌 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)

审查员 李文涛

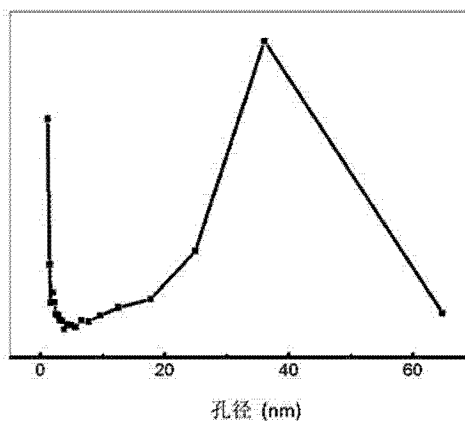
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54) 发明名称

力学增强型二氧化硅气凝胶材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种力学增强型二氧化硅气凝胶材料及其制备方法。该方法通过混合两种不同浓度的 SiO<sub>2</sub> 溶胶并使其同时凝胶的工艺(溶胶混凝法)成功制备出微结构改变的混合 SiO<sub>2</sub> 气凝胶。混合 SiO<sub>2</sub> 气凝胶的弹性模量为 5.53 MPa, 相比于传统气凝胶力学性能提高近一倍, 具有优异的力学性能。该 SiO<sub>2</sub> 气凝胶比表面积为 882 g/cm<sup>3</sup>, 平均孔径为 28nm。这是由于溶胶混凝法在改变 SiO<sub>2</sub> 气凝胶孔结构分布的同时进一步提高了其网络结构中的骨架强度。这种合成方法制备的 SiO<sub>2</sub> 气凝胶具有特殊的纳米多孔结构, 优异的力学性能, 极大地提高该材料在光电器件、气敏传感器和保温隔热等领域的应用价值和潜力。



1. 一种力学增强型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:

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 1:5: 1.2: 0.02 (A)和 1:50: 2.5: 0.06 (B) 分别混合;

先将高浓度的 A 溶胶和低浓度的 B 溶胶搅拌 30 min,搅拌后将溶胶分别倒入聚四氟乙烯内衬的不锈钢外壳的水热釜中,水热釜置 50℃ 的恒温箱中,保温 24 小时;该过程结束后,高浓度的 A 溶胶和低浓度的 B 溶胶按体积比 9 :1 混合,整个混合过程保持在 30℃ 下持续搅拌中进行,随后,将混合完毕的溶液保持约 5min 的超声振动,以保证来自两种不同浓度的二氧化硅溶胶均匀混合;最后,将混合二氧化硅溶胶倒入直径 5cm 聚丙烯模具中,并使其在 30℃ 下 2 min 内形成凝胶;将湿凝胶用少量的乙腈覆盖老化 1 天,再用乙腈替换 3 次,每次 12 小时;

将乙腈处理过的二氧化硅湿凝胶放入超临界干燥设备中,预充 2MPa 的氩气,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 速率将乙腈排出,最后高压釜自然降至常温,取出样品。

## 力学增强型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,涉及一种力学增强型二氧化硅气凝胶材料的制备方法。

### 背景技术

[0002]  $\text{SiO}_2$ 气凝胶作为一种特殊的纳米多孔材料具备很多优异的特性,如:低密度、高表面积、高光学透明度、低折射率和极低的热导率等。由于这些特殊的性质, $\text{SiO}_2$ 气凝胶在过去的几十年里得到越来越多的关注,其在很多方面有着重要的应用潜力,如切伦科夫探测器、墙体和窗户的保温、储热设备和声阻抗材料等。但其本身骨架脆、结构松散、强度低等特点限制了该材料在多方面的应用,如:承载应用,特别当外部负载超过断裂应力时。

[0003] 因此,目前很多研究工作围绕着调控  $\text{SiO}_2$ 气凝胶的微观结构展开,最常用的方法是增加气凝胶的密度提高骨骼强度,即通过增加  $\text{SiO}_2$ 湿凝胶中前驱体的总量进而提高二次粒子之间的连接点来实现。Frick 和等人进行过大量相关研究。不过这种常用的方法并不十分方便和有效,材料内部易脆的孔结构和较低的光学透明性没有明显提高  $\text{SiO}_2$ 气凝胶的性能。此外, $\text{SiO}_2$ 气凝胶最终的物理性能受前期制备参数的影响比较明显,这被很多研究人员关注并试图解决,以控制溶胶-凝胶法合成材料的孔隙结构,并同时取得较高性能二氧化硅气凝胶。Meador, Rao, Leventis, Pajonk 等通过优化溶胶-凝胶工艺中如凝胶、老化、收缩等因素以加强  $\text{SiO}_2$ 气凝胶的网络,提高其主链的骨架强度。虽然他们在制备高性能的  $\text{SiO}_2$ 气凝胶方面已经做了众多的工作,但改善  $\text{SiO}_2$ 气凝胶结构的效果并不十分理想,调控微观结构进而提高材料力学性能的难题仍未得到有效解决。

### 发明内容

[0004] 为了克服现有技术的不足,本发明提供一种力学增强型二氧化硅气凝胶材料及其制备方法。

[0005] 为实现上述目的,本发明创新性的提出溶胶凝胶法,水热处理技术,快速凝胶方式并结合乙腈超临界干燥,制备出力学性能增强的  $\text{SiO}_2$ 气凝胶块体,其具备完全不同微观结构和表面形貌。

[0006] 一种力学增强型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:

[0007] (1) 两步溶胶-凝胶法配制二氧化硅溶胶:

[0008] 第一步先以硅源、溶剂、不足量的水和适量催化剂混合,混合液在  $85^\circ\text{C}$  下回流 20 小时以实现充分混合并提高水解速率,然后  $95^\circ\text{C}$  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  $0.6-1:0:1-20:0.1-1.5:1-5 \times 10^{-5}$ ;

[0009] 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;

[0010] (2) 溶胶凝胶法制备混合二氧化硅溶胶：

[0011] 先将高浓度的二氧化硅溶胶和低浓度的二氧化硅溶胶搅拌 30 分钟，搅拌后将溶胶分别倒入聚四氟乙烯内衬的不锈钢外壳的水热釜中；水热釜置于一定温度下的恒温箱中，保温 24 小时；该过程结束后，待溶胶冷却至室温；两种不同浓度的溶胶粘度上升，溶胶的外观颜色从初始的透明转为泛淡蓝色，随着二氧化硅溶胶浓度的升高并逐渐加深；高浓度的二氧化硅溶胶和低浓度的二氧化硅溶胶的体积比为：0.1-10:1；

[0012] 整个混合过程保持在室温下持续搅拌中进行，随后，将混合完毕的不同浓度的溶液保持数分钟的超声振动，以保证来自两种不同浓度的二氧化硅溶胶均匀混合；最后，将三种不同浓度的混合二氧化硅溶胶倒入聚丙烯模具中，并使其在室温下快速形成凝胶；由此，来自不同浓度二氧化硅溶胶的典型二氧化硅粒子可以自由成长，进而促使彼此交联成新的纳米多孔网络结构；

[0013] (3) 老化、替换处理：

[0014] 混合凝胶样品放置空气对流烘箱中，在 40℃ 下老化 24 小时，以增强凝胶的纳米骨架结构；老化过程中，湿凝胶用乙腈洗涤，8 小时 × 2 次，为除去凝胶孔洞内残留的水和反应物；

[0015] (4) 超临界干燥：

[0016] 进样时，先将样品置于有顶盖的钢丝网盘中，以减小进气和替换阶段乙腈超临界流体对样品的冲击，然后将其置于高压釜中密封；同时在釜体中加入乙腈，其加入量以稍稍没过样品为宜；升温前，打开进气阀以约 1 MPa/min 的进气速率通入 4.2 MPa 的氩气进行保护，避免升温过程中，孔洞内的溶剂挥发引起釜内的压强升高，对网络结构产生冲击，使其孔洞坍塌；待釜体内保护气压稳定后进行升温，先以 1℃ /min 的速率升温至 270℃，高压釜内压强随之增至 7.9 MPa，达到亚临界状态；然后，以 0.2 ° C/min 的速率缓慢升温至 295℃，压强也升至 10.5 MPa，保证乙腈流体完全进入超临界状态，此时超临界升温阶段结束，进入超临界保温状态；

[0017] 为保证凝胶孔洞内的溶剂同釜内的乙腈超临界流体进行充分的替换，保温半小时后再放气；放气时，需维持温度在 295℃，打开放气阀，随着不断放出乙腈和氩气的混合流体，釜体内压强逐渐减小，直至釜内气压为零，放气速率约为 0.2 ~ 0.3 MPa/min；放气完全后，高压釜自然冷却至室温则干燥阶段完成，即可获得力学增强型的混合二氧化硅气凝胶。

[0018] 优选地，所述的无机硅源为正硅酸甲酯、正硅酸四乙酯，水玻璃、硅溶胶中的任一种。

[0019] 优选地，所述的溶剂为乙腈、异丙醇、丙酮、正丁醇中的任一种。

[0020] 优选地，所述的催化剂为盐酸、硝酸、醋酸、草酸中的任一种。

[0021] 一种根据上述任意一项所述方法制备得到的力学增强型二氧化硅气凝胶材料。

[0022] 本发明中，溶胶凝胶法制备不同密度的混合 SiO<sub>2</sub> 气凝胶经历着两种力学性能增强过程：(1) 高浓度的溶胶比例大于低浓度的溶胶时，低浓度溶胶中的小尺寸粒子更倾向于镶嵌到典型大尺寸二氧化硅粒子所组成的骨架结构的颈部，进而填充骨架结构上大尺寸颗粒相互交联的空隙，使其团簇增加，颗粒堆积程度变高，骨架结构更加紧密，进而提高了整体结构的弹性模量；同时，这些小尺寸的粒子相互之间形成的链状结构也会“扩充”大尺寸颗粒所组成的致密孔结构，使其孔变大，孔径峰集中到高数值区域。(2) 高浓度的溶胶比例

小于低浓度的溶胶时,高浓度溶胶中的典型大尺寸二氧化硅粒子更容易在低浓度的溶胶中的大孔(> 100 nm)中形成“次级”链状结构,这些粒子相互链接将大孔“分割”成数个小孔,使松散的网络结构变得致密;同时,小尺寸的颗粒在生长过程中也会与典型的大尺寸的粒子相互交联形成链状骨架结构,进而在密度较低的气凝胶内部形成比较坚固的骨架和致密的孔结构。从而达到制备力学性能增强型 SiO<sub>2</sub>气凝胶块体的目的。

[0023] 本专利中,通过混合两种不同浓度的 SiO<sub>2</sub>溶胶并使其同时凝胶的工艺(溶胶凝胶法)成功制备出微结构改变的混合 SiO<sub>2</sub>气凝胶。与单一浓度 SiO<sub>2</sub>溶胶制备的传统 SiO<sub>2</sub>气凝胶相比,同样密度的混合气凝胶表现出明显增强的力学性能。本专利中,混合 SiO<sub>2</sub>气凝胶的弹性模量可达 5.53 MPa,比表面积为 882 g/cm<sup>3</sup>;这是由于溶胶凝胶法在改变 SiO<sub>2</sub>气凝胶孔结构分布的同时进一步提高了其网络结构中的骨架强度。本专利中,为避免湿凝胶老化过程中骨架颈部区域加固以及粒子间相互交联所需要的冗长时间,创新性的在溶胶凝胶过程中引入水热处理技术和快速凝胶方法加快来自不同浓度硅溶胶的二氧化硅粒子的增长和交联速度。相较于传统 SiO<sub>2</sub>气凝胶,混合 SiO<sub>2</sub>气凝胶具有完全不同的孔径分布和表面形貌,以及完全不同的内部骨架结构。混合 SiO<sub>2</sub>气凝胶这种内部微观结构也使其表现出更高的各种物理特性,如:光学、力学性能等。

#### 附图说明

[0024] 图 1 力学增强型混合 SiO<sub>2</sub>气凝胶材料的孔径分布图。

[0025] 图 2 力学增强型混合 SiO<sub>2</sub>气凝胶的 SEM 图。

[0026] 图 3 力学增强型混合 SiO<sub>2</sub>气凝胶的 TEM 图。

[0027] 图 4 力学增强型混合 SiO<sub>2</sub>气凝胶的弹性模量图。

#### 具体实施方式

[0028] 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

[0029] 实施例 1:

[0030] 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<sup>-5</sup>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 1:5: 1.2: 0.02(A)和 1:50: 2.5: 0.06 (B)分别混合。

[0031] 先将高浓度的 A 溶胶和低浓度的 B 溶胶搅拌 30 min,搅拌后将溶胶分别倒入聚四氟乙烯内衬的不锈钢外壳的水热釜中。水热釜置于 50℃的恒温箱中,保温 24 小时。该过程结束后,高浓度的 A 溶胶和低浓度的 B 溶胶按体积比 9:1 混合。整个混合过程保持在 30℃下持续搅拌中进行。随后,将混合完毕的不同浓度的溶液保持约 5min 的超声振动,以保证来自两种不同浓度的 SiO<sub>2</sub>溶胶均匀混合。最后,将混合 SiO<sub>2</sub>溶胶倒入聚丙烯模具(直径 5cm)中,并使其在 30℃下 2 min 内形成凝胶。将混合湿凝胶用少量的乙腈覆盖老化 1 天,再用乙腈替换 3 次,每次 12 小时。

[0032] 将混合 SiO<sub>2</sub>湿凝胶放入超临界干燥设备中,预充 2MPa 的氩气,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 速率将乙腈排出。最后高压釜自然降至常温,取出样品。

[0033] 获得样品的密度为 180mg/cm<sup>3</sup>。样品具有规则外形,是尺寸约为 Φ4.6 cm× 1.4 cm 的圆柱体。

[0034] 实施例 2:

[0035] 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: 2.2: 1.3: 10<sup>-5</sup>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 1:5: 1.2: 0.02(A)和 1:50: 2.5: 0.06 (B) 分别混合。

[0036] 先将高浓度的 A 溶胶和低浓度的 B 溶胶搅拌 40 min,搅拌后将溶胶分别倒入聚四氟乙烯内衬的不锈钢外壳的水热釜中。水热釜置于 40℃的恒温箱中,保温 24 小时。该过程结束后,高浓度的 A 溶胶和低浓度的 B 溶胶按体积比 7 :3 混合。整个混合过程保持在 28℃下持续搅拌中进行。随后,将混合完毕的不同浓度的溶液保持约 6min 的超声振动,以保证来自两种不同浓度的 SiO<sub>2</sub>溶胶均匀混合。最后,将混合 SiO<sub>2</sub>溶胶倒入聚丙烯模具(直径 5cm)中,并使其在 28℃下 3 min 内形成凝胶。将混合湿凝胶用少量的乙腈覆盖老化 1 天,再用乙腈替换 3 次,每次 12 小时。

[0037] 将混合 SiO<sub>2</sub>湿凝胶放入超临界干燥设备中,预充 2MPa 的氩气,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 速率将乙腈排出。最后高压釜自然降至常温,取出样品。

[0038] 获得样品的密度为 150mg/cm<sup>3</sup>。其孔径分布图如图 1 所示,力学性能增强型气凝胶的孔径主要分布在 0-50nm 之间,平均孔径为 28nm。

[0039] 实施例 3:

[0040] 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<sup>-5</sup>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 1:5: 1.2: 0.02 (A) 和 1:50: 2.5: 0.06 (B) 分别混合。

[0041] 先将高浓度的 A 溶胶和低浓度的 B 溶胶搅拌 30 min,搅拌后将溶胶分别倒入聚四氟乙烯内衬的不锈钢外壳的水热釜中。水热釜置于 60℃的恒温箱中,保温 18 小时。该过程结束后,高浓度的 A 溶胶和低浓度的 B 溶胶按体积比 5 :5 混合。整个混合过程保持在 32℃下持续搅拌中进行。随后,将混合完毕的不同浓度的溶液保持约 3min 的超声振动,以保证来自两种不同浓度的 SiO<sub>2</sub>溶胶均匀混合。最后,将混合 SiO<sub>2</sub>溶胶倒入聚丙烯模具(直径 5cm)中,并使其在 32℃下 3 min 内形成凝胶。将混合湿凝胶用少量的乙腈覆盖老化 1 天,再用乙腈替换 3 次,每次 12 小时。

[0042] 将混合 SiO<sub>2</sub>湿凝胶放入超临界干燥设备中,预充 2MPa 的氩气,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 速率将乙腈排出。最后高压釜自然降至常温,取出样品。

[0043] 获得样品的密度为 102mg/cm<sup>3</sup>。样品具有规则外形,经乙腈超临界制备的混合 SiO<sub>2</sub>

气凝胶块体成形性好、表面平整、不存在开裂现象。气凝胶的表面形貌,如图 2、3 所示。

[0044] 实施例 4:

[0045] 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:  $5 \times 10^{-5}$  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 1:5: 1.2: 0.02 (A)和 1:50: 2.5: 0.06 (B) 分别混合。

[0046] 先将高浓度的 A 溶胶和低浓度的 B 溶胶搅拌 30 min,搅拌后将溶胶分别倒入聚四氟乙烯内衬的不锈钢外壳的水热釜中。水热釜置于 55℃ 的恒温箱中,保温 22 小时。该过程结束后,高浓度的 A 溶胶和低浓度的 B 溶胶按体积比 3 :7 混合。整个混合过程保持在 29℃ 下持续搅拌中进行。随后,将混合完毕的不同浓度的溶液保持约 5min 的超声振动,以保证来自两种不同浓度的 SiO<sub>2</sub>溶胶均匀混合。最后,将混合 SiO<sub>2</sub>溶胶倒入聚丙烯模具(直径 5cm)中,并使其在 29℃ 下 4min 内形成凝胶。将混合湿凝胶用少量的乙腈覆盖老化 1 天,再用乙腈替换 3 次,每次 12 小时。

[0047] 将混合 SiO<sub>2</sub>湿凝胶放入超临界干燥设备中,预充 2MPa 的氩气,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 速率将乙腈排出。最后高压釜自然降至常温,取出样品。

[0048] 获得样品的密度为 55mg/cm<sup>3</sup>。混合气凝胶的弹性模量图谱,如图 4 所示。

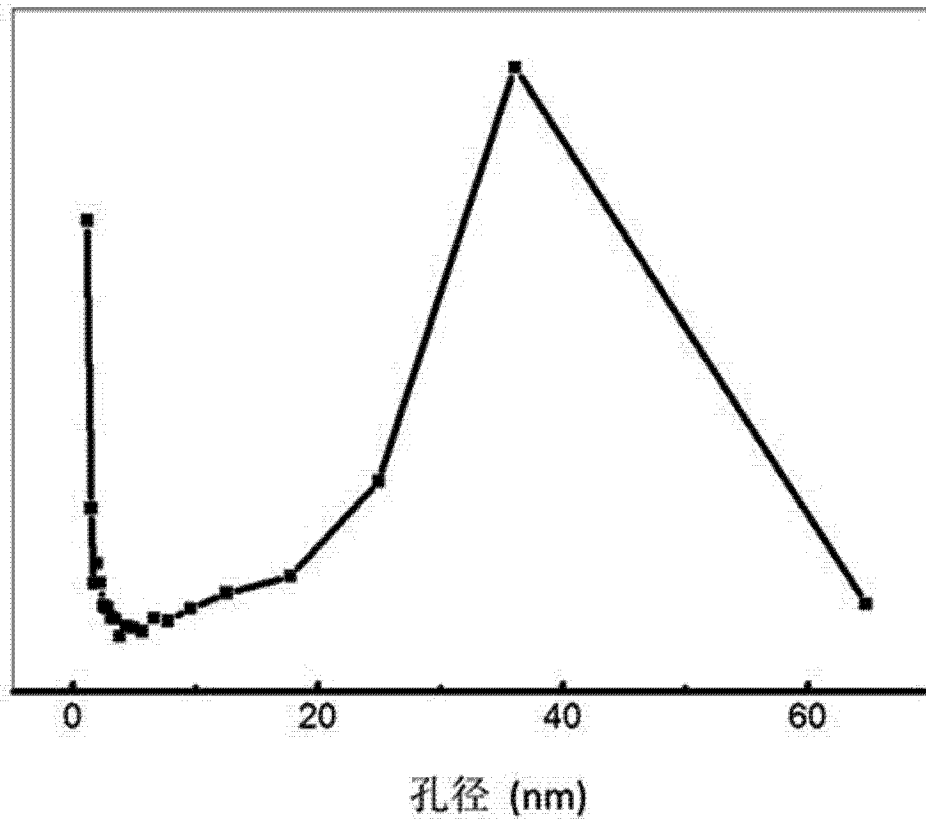


图 1

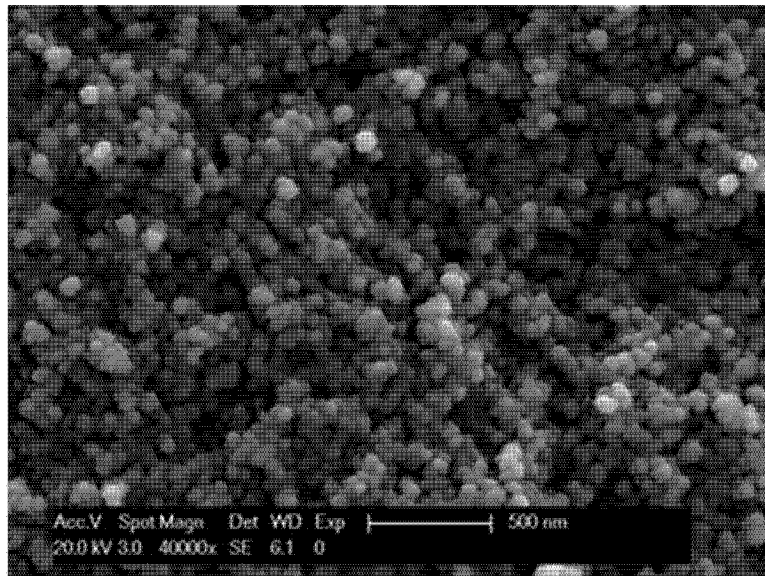


图 2



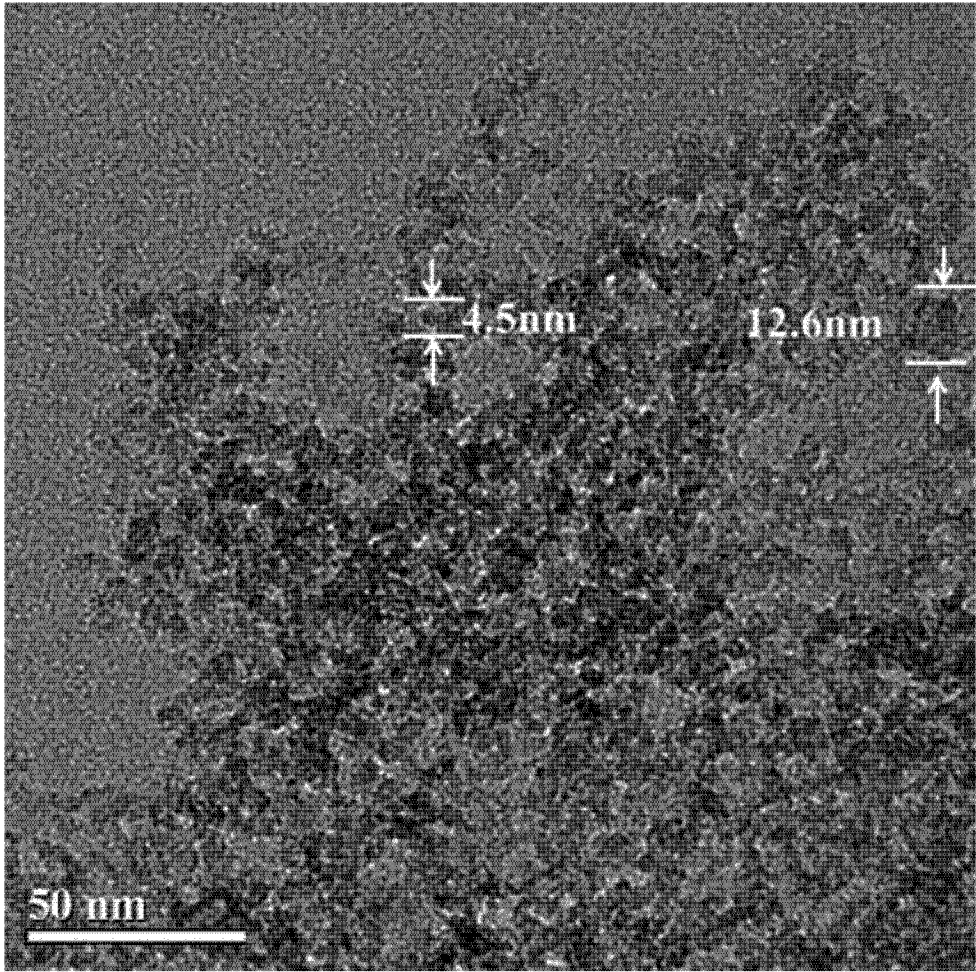


图 3

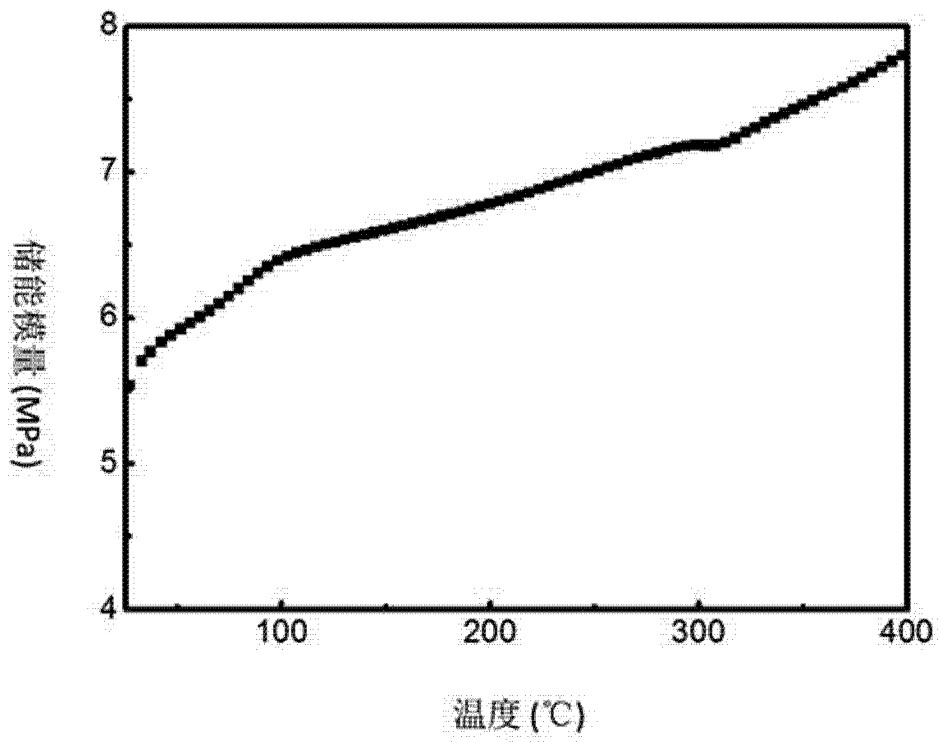


图 4