

氩气热处理制备高热稳定性疏水 SiO₂ 气凝胶

李 治¹, 邓云猛¹, 王 洋¹, 杜 冰¹, 李 明¹, 刘 琼¹, 程旭东²

(1. 中南大学资源与安全工程学院, 长沙 410083; 2. 中国科学技术大学, 火灾科学国家重点实验室, 合肥 230027)

摘 要: 提高疏水 SiO₂ 气凝胶的热稳定性对拓展其保温隔热应用具有重大意义。为了避免空气氛围下热处理对疏水基团造成的热氧化分解, 采用氩气氛围对疏水 SiO₂ 气凝胶进行热处理, 达到调控其热稳定性的目的。结果表明: 经氩气氛围 700 °C 热处理后, SiO₂ 气凝胶仍维持着良好疏水性, 接触角约 140°。在空气氛围下的差式扫描量热测试中, 热流峰值达到 584 °C, 与未热处理的疏水 SiO₂ 气凝胶相比提高约 300 °C, 热稳定性显著提高。这为提高疏水 SiO₂ 气凝胶的热稳定性和安全性提供了新思路, 奠定了疏水 SiO₂ 气凝胶高温应用的新基础。

关键词: 二氧化硅; 气凝胶; 热处理; 热稳定性; 氩气氛围

中图分类号: TB35 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)05-1325-10

网络出版时间: 2022-04-02



Preparation of Hydrophobic Silica Aerogel with High Thermal Stability by Argon Atmosphere Heat Treatment

LI Zhi¹, DENG Yunmeng¹, WANG Yang¹, DU Bing¹, LI Ming¹, LIU Qiong¹, CHENG Xudong²

(1. School of Resource and Safety Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. University of Science and Technology of China, State Key Laboratory of Fire Science, Hefei 230027, China)

Abstract: Improving the thermal stability of silica (SiO₂) aerogel plays a crucial role in expanding its heat insulation application. In this work, heat treatment in argon atmosphere was adopted to avoid the thermal oxidative decomposition of hydrophobic groups, which inevitably occurred in the heat treatment in air atmosphere. Also, the physicochemical properties were analyzed. The results show that the hydrophobicity of SiO₂ aerogels still maintains at a contact angle of 140° after heat treatment in argon atmosphere at 700 °C. In the differential scanning calorimetry test in air atmosphere, the peak temperature in exothermic reaction (T_{peak}) of heat treated SiO₂ aerogels reaches 584 °C, which is approximately 300 °C higher than that of untreated SiO₂ aerogels, thus improving the thermal stability. The results obtained also indicate that hydrophobic SiO₂ aerogels could be used at high temperatures due to the improved thermal stability and safety.

Keywords: silica; aerogel; heat treatment; thermal stability; argon atmosphere

SiO₂ 气凝胶是一种三维纳米多孔材料, 拥有众多优异的性质, 如极低的密度、热导率, 极高的比表面积、孔隙率等^[1-6], 这些特性使其在很多领域都有广阔的应用前景, 如保温隔热^[7-8], 吸附^[9-10], 催化剂载体^[11], 药物输运^[12]等。当前, SiO₂ 气凝胶及其复合材料的应用主要集中在保温隔热领域, 常被视为具有广阔应用前景的高效隔热保温材料^[13]。根据表面性质的不同, 将 SiO₂ 气凝胶分为亲水与疏水

2 类。作为保温隔热材料, 与亲水 SiO₂ 气凝胶相比, 疏水 SiO₂ 气凝胶的优势在于可以抵御空气中水分的侵蚀, 这使其可以长久地维持三维纳米多孔结构, 因而其使用寿命也更长^[14-15]。

疏水 SiO₂ 气凝胶的疏水性来源于表面改性引入的有机基团[一般为硅甲基, 如 Si—(CH₃)₃]。表面嫁接的硅甲基赋予了 SiO₂ 气凝胶疏水性, 同时也给 SiO₂ 气凝胶带来了火灾隐患^[16]。这是因为硅甲基及

收稿日期: 2021-07-31。 修订日期: 2021-11-01。

基金项目: 国家自然科学基金项目(51904336); 安徽省自然科学基金项目(2108085J28)。

第一作者: 李 治(1989—), 博士, 副教授。

Received date: 2021-07-31. Revised date: 2021-11-01.

First author: LI Zhi (1989—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: lizhi89@csu.edu.cn

其它残留有机基团在高温或热辐射下会发生热解, 释放的可燃挥发分可从疏水 SiO_2 气凝胶的骨架中逸出, 当聚集到一定浓度时, 在点火源的作用下将发生燃烧, 甚至出现表面火蔓延^[14, 17]。考虑到疏水 SiO_2 气凝胶的保温隔热应用场所本身就具有可燃物聚集、高温等特点, 一旦发生火灾, 疏水 SiO_2 气凝胶可被其他易燃材料引燃, 失去防火、隔热的作用, 甚至助长火蔓延。由此可见, 疏水 SiO_2 气凝胶的热安全问题将严重阻碍其在保温隔热领域的推广使用, 因此, 开展疏水 SiO_2 气凝胶的热安全调控对破解这一应用瓶颈具有重要意义。

当前, 热处理是调控 SiO_2 气凝胶微观结构(尤其是孔结构、颗粒结构)和骨架中有机物含量的重要有效手段之一。在这方面, Cai 等^[18]研究了空气氛围下热处理对 SiO_2 气凝胶物化性质的影响, 发现热处理可使二氧化硅气凝胶颗粒进一步交联聚集, 形成较大团簇, 导致气凝胶表面更加粗糙, 同时发现气凝胶的孔洞数量变少, 尤其是大孔($> 50 \text{ nm}$)。Liao 等^[19]在空气氛围下热处理 SiO_2 气凝胶, 发现当热处理温度在 400°C 以上时, 硅羟基数目持续下降。Huang 等^[20]特别地研究了空气氛围下, 高温($950\sim 1100^\circ\text{C}$)对 SiO_2 气凝胶结构和性质的影响, 发现在 1100°C 对 SiO_2 气凝胶热处理 0.5 h , 硅羟基仍残留在表面, 但在 1200°C 对 SiO_2 气凝胶热处理 0.5 h , 表面硅羟基则会完全消失, 其研究结果揭示了高温对 SiO_2 气凝胶表面基团演变过程的影响。Wu 等^[16]研究了空气氛围下热处理参数(热处理时间、温度和升温速率)对疏水 SiO_2 气凝胶可燃性的影响, 研究结果表明, 定制的热处理程序可以实现降低 SiO_2 气凝胶可燃性的目的。

从以上研究可看出, 合适的热处理可以有效地调控 SiO_2 气凝胶的微观结构和表面基团, 从而达到调控 SiO_2 气凝胶物化性质的目的, 如可燃性^[16], 这些研究结果均为疏水 SiO_2 气凝胶的热安全调控提供了宝贵的借鉴经验。同时, 当前的热处理多集中使用氧化性气氛(如空气), 而惰性氛围下热处理对 SiO_2 气凝胶物化性质的影响研究则较少。事实上, 在惰性氛围下, 有机基团可以避免被热氧化破坏, 达到对有机基团的保护。考虑到实际保温隔热应用场景, 如热力管网、输油管道等^[8, 21], 具有高热稳定性和高热安全的疏水 SiO_2 气凝胶被迫切需要。为此, 提出在氩气氛围下对疏水 SiO_2 气凝胶进行热处理, 以避免空气或其他氧化性气氛对表面硅甲基的氧化作用, 以期达到提高疏水

SiO_2 气凝胶热稳定性的目的, 并进一步改善疏水 SiO_2 气凝胶在实际使用环境中(空气条件)的热安全性, 为疏水 SiO_2 气凝胶的热安全调控提供新思路 and 理论依据。

1 实验

1.1 原料

正硅酸四乙酯[TEOS, $m(\text{SiO}_2) \geq 28.4\%$]、无水乙醇(EtOH, 99.7%)、正己烷(n-hexane, 97%)、盐酸(HCl, 36.5%)和氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 26.5%~28.5%)来自国药集团化学试剂有限公司。三甲基氯硅烷(TMCS, 98%)购买自美国阿拉丁试剂有限公司。去离子水($\text{DI} \cdot \text{H}_2\text{O}$)利用和泰超纯水机(Eco-S)在实验室自制得到。

1.2 SiO_2 气凝胶的制备

以 TEOS 为前驱体, 0.01 mol/L HCl 和 0.50 mol/L $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 分别为酸碱催化剂, TMCS 为表面改性剂, 采用酸碱催化溶胶凝胶两步法制备疏水 SiO_2 气凝胶。具体制备过程如下:

首先, 将 5.75 mL TEOS、 15 mL EtOH 和 1 mL $\text{DI} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 加入烧杯中搅拌均匀, 再加入 0.3 mL HCl 后继续搅拌 5 min , 随后将烧杯密封放入 45°C 的水浴锅中水解 12 h 。待水解完毕后, 边搅拌边加入 0.5 mL $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 在持续搅拌 3 min 后静置, 凝胶通常发生在 30 min 内。将凝胶置于 45°C 的水浴锅中老化 4 h , 然后加入适量 EtOH(完全浸没凝胶)来交换湿凝胶骨架中的孔隙水, 每隔 12 h 更换 1 次 EtOH, 共交换 2 次。再加入适量 n-hexane 来交换湿凝胶骨架中的乙醇, 每隔 12 h 更换 1 次 n-hexane, 共交换 2 次。将 6 mL TMCS 加入到 44 mL n-hexane 中配制成表面改性混合液, 将表面改性混合液加入湿凝胶后放入 45°C 水浴锅中改性 12 h , 随后取出改性后的湿凝胶, 用 n-hexane 清洗表面残留 TMCS。最后, 将改性的湿凝胶置于 120°C 的烘箱中干燥 4 h 得到疏水 SiO_2 气凝胶。

1.3 氩气氛围下的热处理

将制备的疏水 SiO_2 气凝胶研磨为粉末, 过 100 目标标准筛。取适量 SiO_2 气凝胶粉末于石英坩埚中, 再将装有 SiO_2 气凝胶粉末的石英坩埚放入管式炉(合肥科晶 OTF-1 200X)中, 向管式炉内通高纯度氩气($\geq 99.999\%$)来排除管内空气, 保持通气压力为 0.3 MPa , 分别在 250°C 、 350°C 、 500°C 、 600°C 、 700°C 、 800°C 和 900°C 进行热处理, 热处理时间为 2 h , 其中升温速率均设定为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。最后,

按管式炉操作规程降温, 将热处理后的实验样品放入干燥器中以便开展后续测试。

1.4 测试与表征

利用振实密度仪(辽宁仪表 ZS-202)测量 SiO₂ 气凝胶粉末的振实密度(ρ_b), 并采用公式(1)计算孔隙率^[22], 其中 ρ_s 表示 SiO₂ 气凝胶的骨架密度, 通常为 $\sim 2.2 \text{ g/cm}^3$ 。基于瞬态热线法, 利用导热系数分析仪(西安夏溪 TC3 000E)测试热处理前后 SiO₂ 气凝胶的热导率。用移液枪将 1 滴 $5 \mu\text{L}$ 的水滴放置于 SiO₂ 气凝胶粉末表面, 测量其静态接触角(上海中晨 JC2 000D1)。

$$\phi = (1 - \frac{\rho_b}{\rho_s}) \times 100\% \quad (1)$$

利用热重与差示扫描量热仪(TG-DSC, SDT65, Waters)在空气氛围下分析样品的热稳定性, 升温速率设定为 $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$, 升温范围为室温至 $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 。为了研究热处理前后 SiO₂ 气凝胶表面官能团的变化, 将 SiO₂ 气凝胶粉末与 KBr 粉末混合压片制样, 测试其 Fourier 变换红外光谱(FTIR, Thermo Nicolet iS50)并进行分析。为分析不同热处理温度下 SiO₂ 气凝胶次级颗粒和孔形的变化, 利用场发射扫描电子显微镜(SEM, Zeiss Sigma 300)来获取其微观结构。利用全自动比表面积及孔隙度分析仪(Autosorb IQ)对比分析热处理前后 SiO₂ 气凝胶的比表面积、孔径和孔体积的变化。值得指出的是, SiO₂ 气凝胶在 N₂ 吸附-脱附测试中会出现变形^[23-24], 为

了更全面地获取孔结构参数, 这里还采用公式(2)与公式(3)计算孔体积(V_{pore})与平均孔直径(D_{pore})^[23], 其中 ρ_b 表示 SiO₂ 气凝胶的振实密度, ρ_s 代表 SiO₂ 气凝胶的骨架密度, S_{BET} 为经 BET 法获取的关于 SiO₂ 气凝胶比表面积参数。

$$V_{\text{pore}} = \frac{1}{\rho_b} - \frac{1}{\rho_s} \quad (2)$$

$$D_{\text{pore}} = \frac{4V_{\text{pore}}}{S_{\text{BET}}} \quad (3)$$

2 结果与讨论

2.1 微观结构

SiO₂ 气凝胶在不同热处理温度下的微观结构如图 1 所示。从图 1a 可见, 未经过热处理的 SiO₂ 气凝胶具有典型的纳米三维多孔网络结构。从图 1b~图 1c 可看出, 经过 $250 \text{ }^\circ\text{C}$ 或 $350 \text{ }^\circ\text{C}$ 热处理, SiO₂ 气凝胶的多孔网络结构没有发生明显变化。当热处理温度高于 $350 \text{ }^\circ\text{C}$ 时(如 $600 \text{ }^\circ\text{C}$), SiO₂ 气凝胶的多孔网络结构出现骨架坍塌, 孔数量和孔径显著减小, 团簇开始增多(图 1d)。当热处理温度升高到 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 可以明显观察到 SiO₂ 气凝胶次级颗粒的熔融聚集现象, 骨架坍塌也更为显著, 颗粒密集度明显增大, 孔数量进一步减少, 团簇更为显著(图 1e)。进一步提高热处理温度到 $900 \text{ }^\circ\text{C}$, 次级颗粒变得更为致密, 孔洞数量也锐减, 但并没有出现烧结现象(图 1f)。

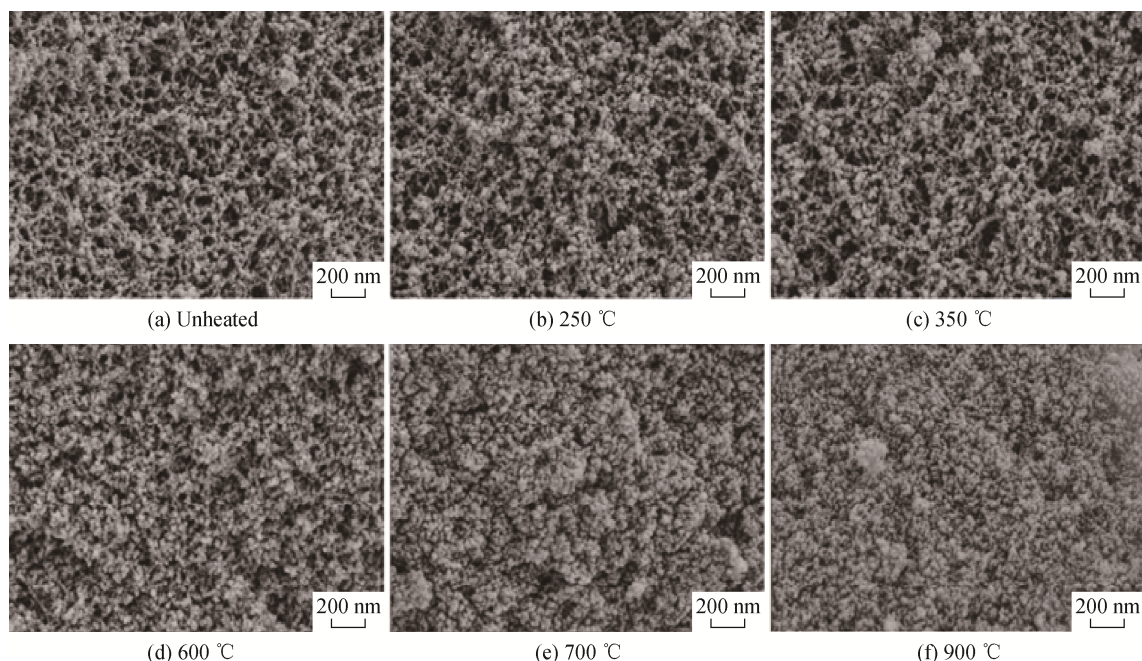


图 1 SiO₂ 气凝胶在不同热处理温度下的微观结构

Fig. 1 SEM images of SiO₂ aerogels at different heat treatment temperatures

2.2 孔径、孔体积与比表面积

图2为不同热处理温度下SiO₂气凝胶的孔径分布。当热处理温度在350℃以下时, SiO₂气凝胶的孔径主要分布在5~20 nm之间。当热处理温度不低于600℃时, SiO₂气凝胶的孔径分布范围扩展到10~60 nm之间。随着热处理温度的提高, SiO₂气凝胶的孔径分布逐渐向大孔径方向移动, 最可几孔径的变化也清晰地展现了这一变化趋势。

图3为在不同热处理温度下SiO₂气凝胶的N₂吸附-脱附等温曲线。从图3可以看出, 热处理前后的6条曲线都属于典型的IV型等温曲线, 这表明SiO₂气凝胶在热处理前后始终保持着介孔结构^[25]。同时, 图3中的H3型迟滞回线说明了SiO₂气凝胶存在狭缝结构^[26]。

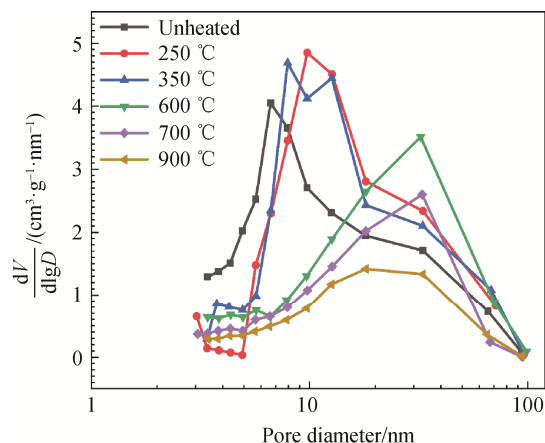


图2 热处理对SiO₂气凝胶孔径分布的影响

Fig. 2 Effect of heat treatment on pore size distribution of SiO₂ aerogels

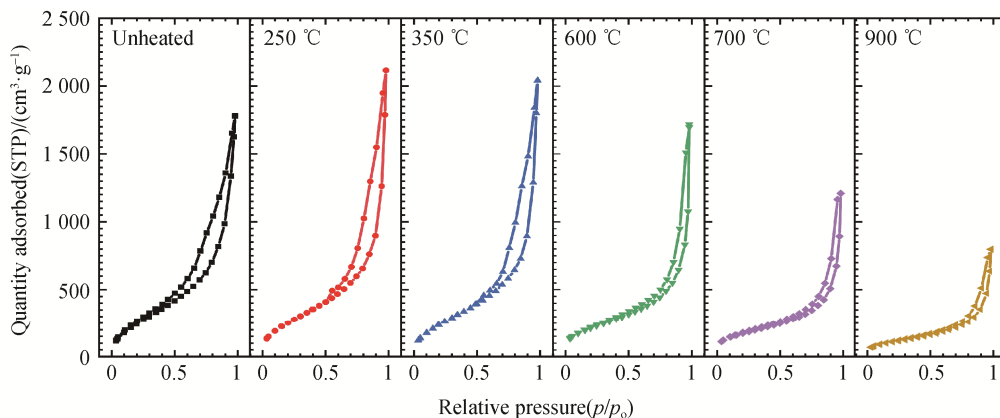


图3 SiO₂气凝胶的N₂吸附-脱附等温线

Fig. 3 N₂ adsorption-desorption isotherms of SiO₂ aerogels

总体而言, 在250~900℃的热处理温度范围内, 疏水SiO₂气凝胶一直保持着介孔材料(2~50 nm)的属性, 平均孔径的范围为36.1~52.9 nm, 拥有较大的比表面积(393~968 m²/g)和孔体积(5.2~10.7 cm³/g)。在

表1中, 基于BJH法所得孔体积和平均孔径远低于公式(2)和公式(3)计算所得数值, 这主要是由N₂吸附-脱附测试的局限性所造成的(不能涵盖全部大孔以及测试过程中气凝胶骨架可能产生形变)^[23]。

表1 不同热处理温度下SiO₂气凝胶的孔参数

Table 1 Pore parameters of SiO₂ aerogel at different heat treatment temperatures

Sample	BET surface area/(m ² ·g ⁻¹)	Pore volume/(cm ³ ·g ⁻¹)	Average pore diameter/nm	$V_{\text{pore}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$D_{\text{pore}}/\text{nm}$
Unheated	1002	2.6	3.0	10.5	41.9
250 °C	968	3.1	3.1	10.7	44.2
350 °C	943	3.0	3.8	10.5	44.5
600 °C	775	2.4	3.4	7.0	36.1
700 °C	625	1.7	3.4	6.1	39.0
900 °C	393	1.1	3.8	5.2	52.9

V_{pore} is pore volume, D_{pore} is average pore diameter, they are calculated according to formulas (2) and (3), respectively.

当热处理温度在350℃以下时, SiO₂气凝胶依然保持高比表面积和较大孔体积, 这表明此时的热处理对次级颗粒没有产生显著影响, 同时SiO₂气

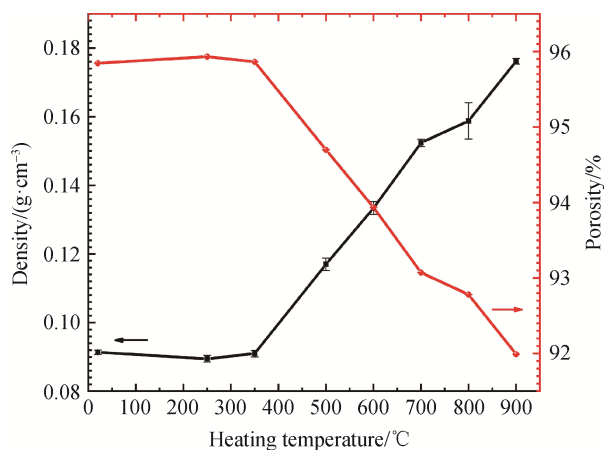
凝胶骨架内孔隙液的蒸发将在一定程度上导致孔体积膨胀而小幅增加^[16]。例如, 在250℃和350℃下热处理时, BJH孔体积分别达到3.1、3.0 cm³/g。

当热处理温度从 350 °C 升高至 600 °C 时, 由于次级颗粒的脱水缩聚造成多孔骨架的坍塌和体积收缩, 从而导致 SiO₂ 气凝胶平均孔径的明显下降^[27]。当热处理温度从 600 °C 升至 900 °C 时, SiO₂ 气凝胶的比表面积和孔体积急剧下降。这是因为高温下次级颗粒进一步脱水缩聚而逐渐增大, 破坏了原有的三维多孔结构。同时, 次级颗粒的熔融以及颗粒间的热膨胀将促使更多大孔形成, 造成 SiO₂ 气凝胶平均孔径显著增加^[27]。特别地, 当热处理温度升高到 900 °C 时, SiO₂ 气凝胶的比表面积仍能达到 393 m²/g, 总孔体积 V_{pore} 为 5.2 cm³/g, 总平均孔径 D_{pore} 为 52.9 nm。

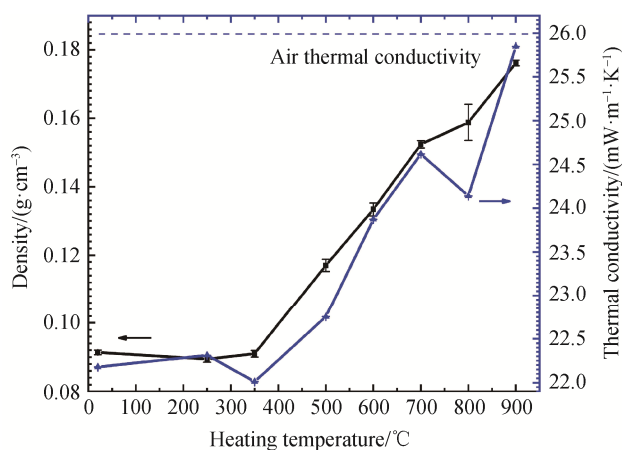
2.3 密度、孔隙率与热导率

如图 4a 所示, 在 350 °C 以下进行热处理, SiO₂

气凝胶的密度与孔隙率几乎保持不变, 密度维持在 0.091 g/cm³ 左右, 孔隙率则接近 96%。这是因为, 当热处理温度低于 350 °C 时, SiO₂ 气凝胶骨架略微收缩^[27-28], 体积轻微减小; 同时, SiO₂ 气凝胶骨架中残留有机溶剂(如乙醇、正己烷、TMCS)^[29]的蒸发以及有机基团的分解^[30]会造成质量减少。在体积和质量同步减少下, 密度不会发生明显变化, 仍旧维持在较低水平。随着热处理温度进一步提高, SiO₂ 气凝胶的体积收缩更加显著, 此阶段的质量损失主要包括硅羟基缩合生成水以及封闭孔中的残留液体的挥发^[29, 31], 其质量损失远低于体积收缩的程度, 因此 SiO₂ 气凝胶的密度会急剧上升。特别地, 当热处理温度达到 900 °C 时, SiO₂ 气凝胶的密度达到 0.18 g/cm³, 孔隙率为 91%。



(a) Effects of different heat treatment temperatures on density and porosity of SiO₂ aerogels



(b) Effects of different heat treatment temperatures on thermal conductivity of SiO₂ aerogels

图 4 不同热处理温度对 SiO₂ 气凝胶的密度、孔隙率和热导率的影响

Fig. 4 Effects of different heat treatment temperatures on density, porosity and thermal conductivity of SiO₂ aerogels

SiO₂ 气凝胶的有效热导率 λ_t 如公式(4)所示, 其中: λ_s 为固相传热的热导率; λ_g 为气相传热的热导率; λ_r 为辐射传热的热导率^[32]。

$$\lambda_t = \lambda_s + \lambda_g + \lambda_r \quad (4)$$

常温下, 通常不考虑辐射传热 λ_r 的贡献^[33-34], 所以常温下 SiO₂ 气凝胶的有效热导率 λ_t 主要取决于气相传热 λ_g 和固相传热 λ_s 。气相传热 λ_g 受多孔材料的孔径与空气分子平均自由程的影响, 当孔径小于空气分子平均自由程(~70 nm)时, 气相传热将受到抑制。指定温度下的气相传热 λ_g 可以根据如下公式计算得到^[33]:

$$\lambda_g = \varphi \frac{\lambda_{g,0}}{1 + 2\beta l / D} \quad (5)$$

其中: φ 为孔隙率; $\lambda_{g,0}$ 为大气压下非对流自由气体的热导率; β 为气体分子与孔壁的作用常数; l 为

大气压下空气分子的平均自由程; D 为平均孔径。固相传热 λ_s 受 SiO₂ 气凝胶骨架的影响, 可以与密度相关的函数进行描述^[35-36], 如公式(6)所示, 其中: ρ_b 为块体密度。

$$\lambda_s \propto \rho_b^{1.5} \quad (6)$$

如图 4b 所示, 当热处理温度低于 350 °C 时, 热导率在 22.2 mW·m⁻¹·K⁻¹ 附近轻微波动, 这是因为在这一热处理温度下, SiO₂ 气凝胶的孔隙率、平均孔径和密度均未发生显著变化, 根据公式(5)~公式(6)计算得到的 λ_s 和 λ_g 也基本未变。当热处理温度在 350~900 °C, SiO₂ 气凝胶的孔隙率明显下降, 平均孔径先减小后增大, 然而, 根据公式(5)计算得到的 λ_g 仅在 3.58~4.81 mW·m⁻¹·K⁻¹ 的小范围内变化。与此同时, SiO₂ 气凝胶的密度随着热处理温度的增加而急剧增大, 根据公式(6), 其 λ_s 将按照幂函数规律急剧

增加。由此可知,在这一阶段, SiO_2 气凝胶的热导率主要受控于固相传热过程,这导致 SiO_2 气凝胶的有效热导率最终随着热处理温度的升高而显著增大。

2.4 疏水性与 FTIR

图 5 为疏水 SiO_2 气凝胶在不同热处理温度下的接触角。由图 5 可见,当热处理温度低于 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 时,接触角没有发生明显变化。即使热处理温度达到 $700\text{ }^\circ\text{C}$, SiO_2 气凝胶的接触角依然高达 140° ,这说明此刻 SiO_2 气凝胶仍具备良好的疏水性。当热处理温度进一步升高到 $800\text{ }^\circ\text{C}$,其接触角直接变为 0° ,表明此刻的 SiO_2 气凝胶已经完全丧失疏水性,转变为亲水性。从接触角随热处理温度的变化可以看出,在氩气氛围下对疏水性 SiO_2 气凝胶进行热处理,其疏水性可保持到 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 。

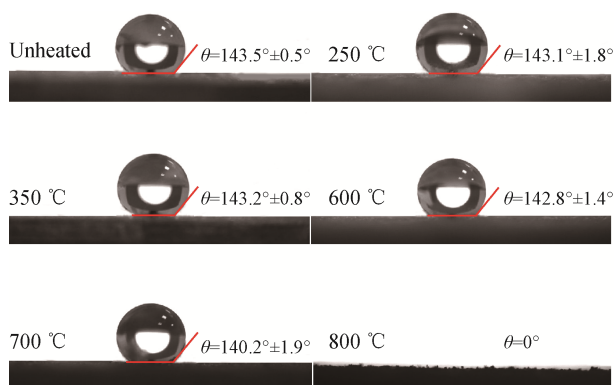
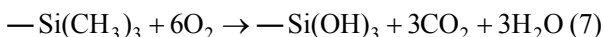


图 5 SiO_2 气凝胶在不同热处理温度下的接触角

Fig. 5 Contact angle of SiO_2 aerogel at different heat treatment temperatures

接触角的变化表明,在氩气氛围下 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理后,疏水 SiO_2 气凝胶表面依然有部分硅甲基残留,这对维持 SiO_2 气凝胶的疏水性起到了至关重要的作用。上述结果与在空气氛围下进行热处理所得结果存在显著不同:在空气氛围下热处理, SiO_2 气凝胶的疏水性仅能保持到 $350\text{ }^\circ\text{C}$,超过此温度则变为亲水性^[37]。这是因为,在空气氛围下进行热处理, SiO_2 骨架上的硅甲基将发生热氧化分解,硅甲基最终转变为亲水的硅羟基^[30, 38–39],其反应机理如公式(7)所示^[37],这最终造成 SiO_2 气凝胶疏水性的丧失。

氧化反应:



缩聚反应:

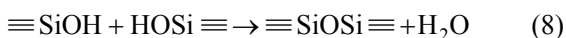


图 6 为疏水 SiO_2 气凝胶在不同温度下热处理后的 FTIR 谱,其特征官能团或化学键与对应波数已详细地列在表 2 中。伴随着热处理过程,残留在 SiO_2

气凝胶上的硅羟基会逐步发生缩聚反应[如公式(8)],生成更多的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$,从而导致 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 吸收强度逐渐增大。随着热处理温度增加, $\text{Si}-\text{C}$ 和 $\text{C}-\text{H}$ 强度逐渐减弱。对于 $\text{C}-\text{H}$,当热处理温度在 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 以下时, $2980\sim 2900\text{ cm}^{-1}$ 之间的吸收峰强度没有出现显著变化;当热处理温度上升至 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时,其强度明显减弱,并开始向 2900 cm^{-1} 处偏移。对于 $\text{Si}-\text{CH}_3$, 847 cm^{-1} 和 757 cm^{-1} 处的吸收峰在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 已经完全消失,而 1256 cm^{-1} 处的吸收峰依旧保留。当热处理温度升高到 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 时, SiO_2 气凝胶骨架上的 $\text{Si}-\text{CH}_3$ 基团完全消失,从而导致 SiO_2 气凝胶由疏水性转变为亲水性,这正与图 5 结论相一致。

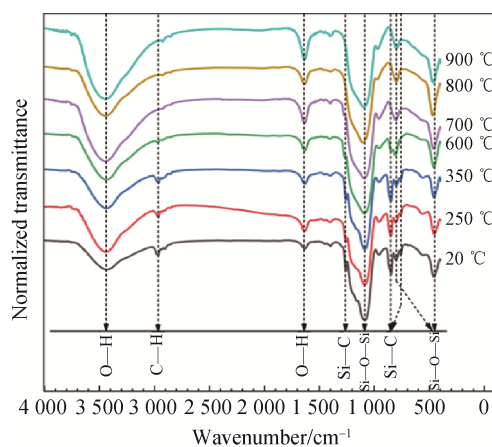


图 6 不同热处理温度下 SiO_2 气凝胶的 FTIR 谱

Fig. 6 FTIR spectra of SiO_2 aerogels at different heat treatment temperatures

表 2 特征官能团或化学键与对应波数表

Table 2 Chemical bonds or groups and corresponding wavenumber

Chemical bonds or groups	Wavenumber/ cm^{-1}
—OH	3 425 (str)、1 633 (def)
Si—O—Si	1 086 (asy)、804 (sy)、457 (def)
Si—C	757 (roc)、849 (str)、1 257 (sy)
C—H	2 980–2 900 (asy、sy)

str represents stretching vibration; def means deformation vibration; sy is symmetrical stretching vibration; asy means asymmetric stretching vibration; and roc is rocking vibration.

为了进一步分析 $\text{Si}-\text{CH}_3$ 在热处理过程中的变化,选取 $1300\sim 700\text{ cm}^{-1}$ 处的 FTIR 进行放大分析(如图 7)。从图 7 可以看出, $\text{Si}-(\text{CH}_3)_3$ 出现在 1257 cm^{-1} 、 849 cm^{-1} 和 757 cm^{-1} ^[26, 40], $\text{Si}-(\text{CH}_3)_2$ 的吸收峰出现在 1267 cm^{-1} 和 847 cm^{-1} ^[26, 40–41], $\text{Si}-\text{CH}_3$ 出现在 1275 cm^{-1} ^[26]。当热处理温度在 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 以下时, $\text{Si}-(\text{CH}_3)_3$ 存在于 SiO_2 气凝胶骨架上,但当热处理温度上升至 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时, $\text{Si}-(\text{CH}_3)_3$ 的特征峰消失,

这表明此时 $\text{Si}-(\text{CH}_3)_3$ 因受热分解, 发生转变或从 SiO_2 气凝胶骨架上消失了。与此同时, 代表着 $\text{Si}-(\text{CH}_3)_2$ 的吸收峰出现在 $1\,267\text{ cm}^{-1}$ 和 847 cm^{-1} 处, 这说明在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 进行热处理可使 SiO_2 气凝胶骨架上的 $\text{Si}-(\text{CH}_3)_3$ 转变为 $\text{Si}-(\text{CH}_3)_2$ 。更进一步地,

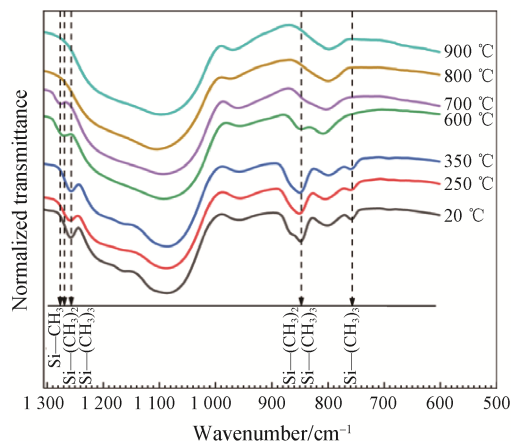


图 7 FTIR 放大图($1\,300\sim700\text{ cm}^{-1}$)

Fig. 7 Enlarged FTIR spectra of $1\,300\text{ cm}^{-1}$ to 700 cm^{-1}

当热处理温度在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 此时仅有代表 $\text{Si}-\text{CH}_3$ 的特征峰出现在 $1\,275\text{ cm}^{-1}$ 处, 这意味着 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 下的热处理可进一步促使 $\text{Si}-(\text{CH}_3)_2$ 转变为 $\text{Si}-\text{CH}_3$ 。当热处理温度进一步提高到 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 时, $\text{Si}-\text{CH}_3$ 完全消失, 此时的 SiO_2 气凝胶呈现亲水性。

基于以上分析, 可以得出疏水 SiO_2 气凝胶的硅甲基在热处理过程中的演化(图 8), 即在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时, $\text{Si}-(\text{CH}_3)_3$ 转变为 $\text{Si}-(\text{CH}_3)_2$; 在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 时, $\text{Si}-(\text{CH}_3)_2$ 进一步转变为 $\text{Si}-\text{CH}_3$; 当达到 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 时, $\text{Si}-\text{CH}_3$ 消失殆尽, 使 SiO_2 气凝胶呈现亲水性。从接触角和 FTIR 的综合分析可以得出, 疏水 SiO_2 气凝胶的硅甲基在氩气氛围下热解演化, 由三甲基硅基经二甲基硅基逐渐转变为单甲基硅基。尽管硅甲基的存在形式发生了转变, 但是硅甲基(单甲基硅基)仍能稳定存在, 即使在氩气氛围下经受了 2 h 的 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理, 这是此刻 SiO_2 气凝胶依旧疏水的化学基础, 对维持最终的疏水性起到了重要作用。

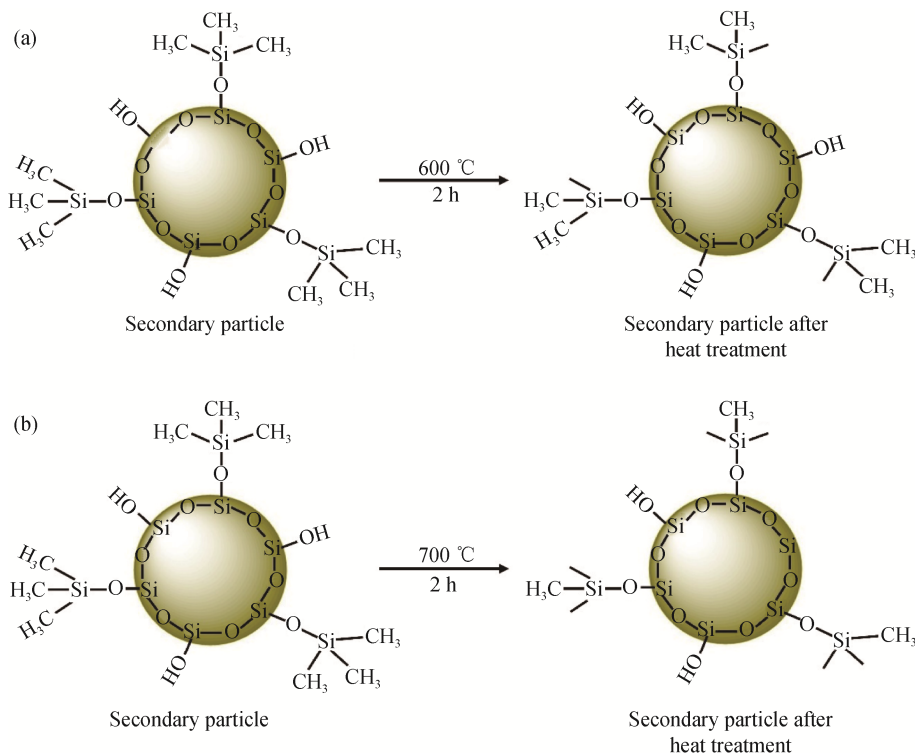


图 8 热处理对表面硅甲基的影响

Fig. 8 Effect of heat treatment on surface silyl methyl

2.5 TG-DSC

不同热处理温度下疏水 SiO_2 气凝胶的 TG-DSC 分析如图 9 所示。从图 9a 可看出, 未经热处理的疏水 SiO_2 气凝胶的质量损失主要发生在 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 以后, 总质量损失率约为 15.5% , 其热流峰

值出现在 $275\text{ }^\circ\text{C}$, 这一数值与文献报道的数值相符^[26, 42], 且一致认为该放热反应对应于硅甲基的热氧化分解^[26, 42]。图 9b~图 9c 中, 当在 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 或 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 对疏水 SiO_2 气凝胶热处理 2 h 后, 其热流峰值温度提高近 $20\text{ }^\circ\text{C}$, 总质量损失率降低至

~11%。进一步在图 9d 中发现, 700 °C 热处理下疏水 SiO₂ 气凝胶的热流峰值温度是 584 °C, 相比未

经热处理的疏水 SiO₂ 气凝胶提高近 300 °C, 而其总质量损失率仅为 2.8%。

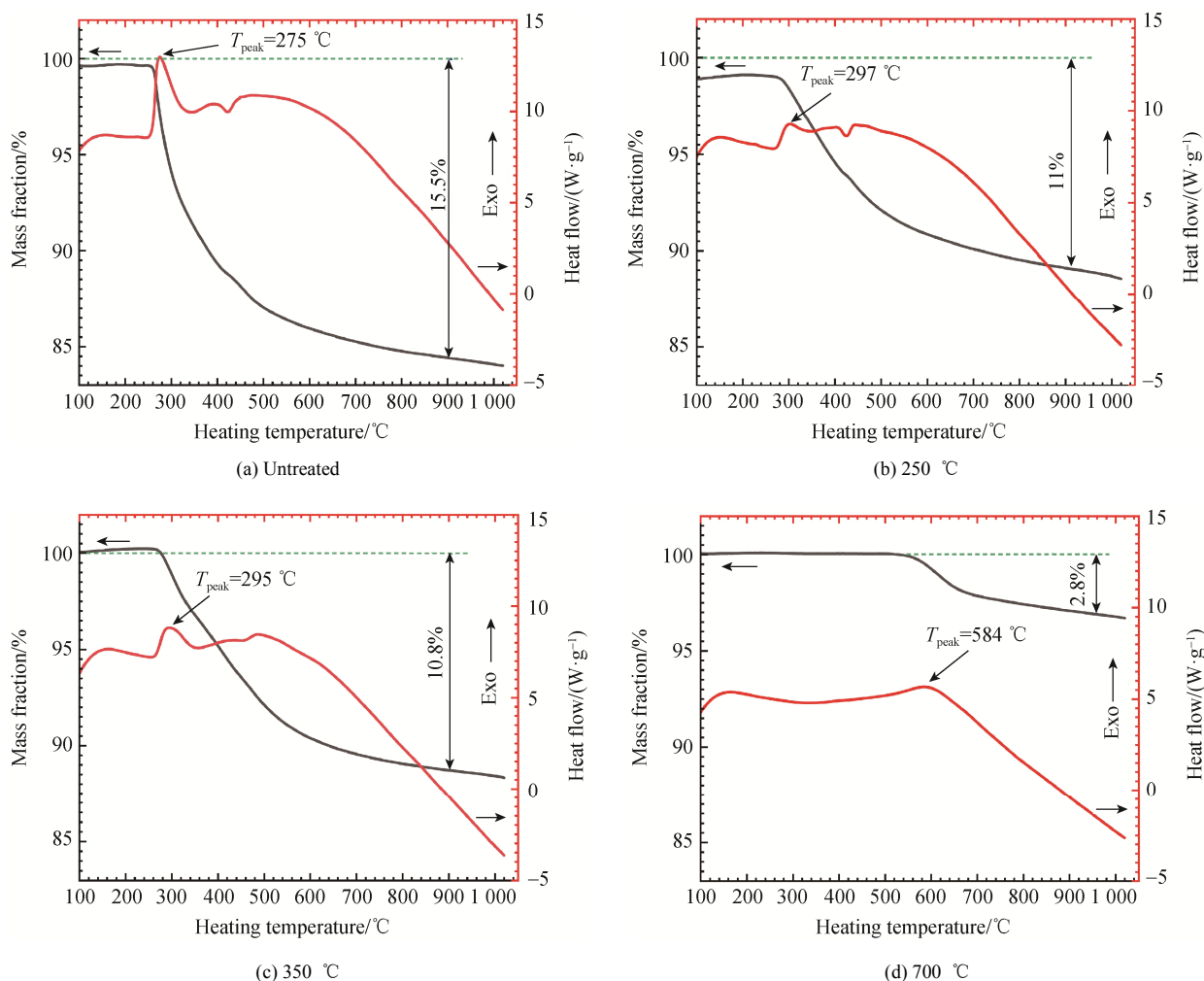


图 9 未经热处理的疏水 SiO₂ 气凝胶在空气氛围下的 TG-DSC 曲线, 以及氩气热处理下 250 °C、350 °C 和 700 °C 的疏水 SiO₂ 气凝胶在空气氛围下的 TG-DSC 曲线

Fig. 9 TG-DSC curves in air atmosphere of untreated, 250 °C, 350 °C and 700 °C under argon atmosphere heat treated silica aerogels

以上数据说明, 随着热处理温度增加, 热流峰值温度急剧增加, 而总质量损失率显著减小。总质量损失率的减小与 SiO₂ 气凝胶骨架中残留孔隙液的蒸发^[29]以及骨架上硅羟基和硅甲基的数量变化有关。在热处理过程中, SiO₂ 气凝胶骨架中残留孔隙液将持续蒸发, 随着热处理温度增加, 残留孔隙液则不断减少。伴随着热处理, 硅羟基会发生脱水缩合[见式(8)], 随着热处理温度提高, 残留硅羟基也不断减少。前文指出, 硅甲基的存在赋予了 SiO₂ 气凝胶疏水性。在热处理过程中, 硅甲基以及少量未水解的乙氧基(Si—OC₂H₅)会逐渐热解, 热解产物会随着通过管式炉的氩气排出。随着热处理温度上升, 硅甲基和乙氧基的热解程度提高, 残留硅甲基逐渐减少, 这与 FTIR 中 Si—C 强度的减弱趋势相符。

本研究发现, 在氩气氛围下热处理疏水 SiO₂ 气凝胶, 其优异的疏水性(接触角约 140°)可保持到 700 °C; 同时, 其热稳定性也得到了极大提高(从 275 °C 提高到 584 °C)。前面分析指出, 疏水性的保持与 SiO₂ 气凝胶骨架上残留的硅甲基密切相关。在氩气氛围热处理(700 °C 以下)过程中, 硅甲基发生热解, 其结构形式发生了改变, 从—Si—(CH₃)₃ 经过=Si—(CH₃)₂ 最终转变为≡Si—CH₃(见图 8), 硅甲基结构的转变应是疏水 SiO₂ 气凝胶热稳定性提高的原因之一。此外, 氩气氛围下的热处理也引起疏水 SiO₂ 气凝胶次级颗粒和孔结构的改变, 导致热量传递路径和快慢发生变化, 这同样影响着疏水 SiO₂ 气凝胶的热稳定性。

在氩气氛围下, 仅有热量作用于 SiO₂ 气凝胶的

表面硅甲基, 硅甲基受热发生热解, 生成挥发有机物以及残留 SiO₂ 气凝胶。对残留 SiO₂ 气凝胶进行热分析和 FTIR 分析可得, 硅甲基数量减少, 且硅甲基的形式从 $\text{—Si—(CH}_3\text{)}_3$ 经过 $\text{—Si—(CH}_3\text{)}_2$ (600 °C) 最终转变为 =Si—CH_3 (700 °C)。目前, 大量学者研究了疏水 SiO₂ 气凝胶在空气气氛下的热分解特性或在空气氛围下对疏水 SiO₂ 气凝胶进行热处理, 研究结果表明, 疏水 SiO₂ 气凝胶在 250~400 °C 范围内, 硅甲基将在空气和热量的耦合作用下发生热氧化反应, 生成硅羟基、水和二氧化碳, 表面硅甲基被完全去除^[37-38]。对比氩气氛围和空气氛围下的热处理或热分析, 可以发现氩气氛围提供了惰性环境, 使得硅甲基免遭氧化作用, 只在热量单独作用下发生热解。正因如此, 氩气氛围对硅甲基的热解脱除表现出十分明显的抑制作用。

已有学者初步探索了在氮气气氛下对疏水 SiO₂ 气凝胶进行热处理^[36], 结果表明, 疏水 SiO₂ 气凝胶会生成甲烷等挥发物, 并留下含有甲基的 SiO₂ 气凝胶。这与在氩气氛围下热处理的结果相符合。同时, 考虑到氮气与氩气同为惰性气体, 主要作用都是隔绝氧气, 因此可以合理推测氮气与氩气氛围对硅甲基热解脱除的抑制机理类似。在氩气氛围下, 热量的单独作用使硅甲基发生热解, 生成甲烷等挥发物, 并留下部分形式发生改变的硅甲基 [$\text{—Si—(CH}_3\text{)}_2$ 、 =Si—CH_3]。以上分析表明, 在氩气氛围下进行热处理, 相比空气氛围下的热处理, 疏水 SiO₂ 气凝胶不仅能保持优异的疏水性, 同时还能显著提高其热稳定性, 这将极大改善其热安全性能。

3 结论

1) 疏水 SiO₂ 气凝胶的微观结构严重依赖热处理温度, 微观形貌结构和孔结构发生转变的临界温度是 350 °C。

2) 疏水 SiO₂ 气凝胶的硅甲基可在氩气氛围下部分保留直至 700 °C, 奠定了 SiO₂ 气凝胶高温疏水性(接触角约 140°)的化学基础。

3) 硅甲基在热处理中的演化过程为: $\text{Si—(CH}_3\text{)}_3$ 在 600 °C 时转变为 $\text{Si—(CH}_3\text{)}_2$, 在 700 °C 时 $\text{Si—(CH}_3\text{)}_2$ 进一步转变为 Si—CH_3 , 达到 800 °C 时, Si—CH_3 消失殆尽。

4) 经 700 °C 氩气氛围下热处理, 疏水 SiO₂ 气凝胶的热稳定达到 584 °C, 与未处理的相比提高约 300 °C, 极大地改善了其热安全性。验证了惰性气氛下(如氩气)对疏水 SiO₂ 气凝胶进行热处理是提高

其热稳定的一种简单、可靠的方法。

参考文献:

- [1] LEVENTIS N, KOEBEL M M. Aerogels handbook[M/OL]. AEGERTER M A, ed. New York, NY: Springer New York, 2011 [2017-12-13]. DOI:10.1007/978-1-4419-7589-8.
- [2] THAPLIYAL P C, SINGH K. Aerogels as promising thermal insulating materials: an overview[J]. J Mater, 2014, DOI:10.1155/2014/127049.
- [3] KISTLER, S. S. Coherent expanded-aerogels[J]. J Phys Chem, 1931, 36(1): 52-64.
- [4] 章婷, 赵春林, 乐弦, 等. 气凝胶研究进展[J]. 现代技术陶瓷, 2018, 39(1): 1-39.
ZHANG Ting, ZHAO Chunlin, YUE Xian, et al. Adv Ceram(in Chinese), 2018, 39(1): 1-39.
- [5] 魏鹏涛, 闫共芹, 赵冠林, 等. 二氧化硅气凝胶复合隔热材料研究进展[J]. 无机盐工业, 2016, 48(10): 1-6.
WEI Pengwan, YAN Gongqin, ZHAO Guanlin, et al. Inorg Chem Ind (in Chinese), 2016, 48(10): 1-6.
- [6] 朱建军, 姚晶, 吕晓萌, 等. 超疏水介孔二氧化硅气凝胶的常压制备与性能表征[J]. 硅酸盐学报, 2009, 37(4): 512-515.
ZHU Jianjun, YAO Jing, LYU Xiaomeng, et al. J Chin Ceram Soc, 2009, 37(4): 512-515.
- [7] 高睿, 周张健, 张宏博, 等. 二氧化硅气凝胶高温稳定性研究[J]. 无机盐工业, 2019, 51(9): 50-53.
GAO Rui, ZHOU Zhangjian, ZHANG Hongbo, et al. Inorg Chem Ind (in Chinese), 2019, 51(9): 50-53.
- [8] 樊耀锦. 硅气凝胶在石油天然气管道防腐中的应用探讨[J]. 化工管理, 2020(24): 141-142.
FAN Yaojin. Chem Enterp Manage (in Chinese), 2020(24): 141-142.
- [9] 陈海锋, 阳香华, 林泽卿, 等. 氨基改性二氧化硅气凝胶的制备及其对镍离子的吸附性能[J]. 化工环保, 2019, 39(5): 568-573.
CHEN Haifeng, YANG Xianghua, LIN Zeqin, et al. Environ Prot Chem Ind (in Chinese), 2019, 39(5): 568-573.
- [10] 王馨博, 栾志强, 李凯, 等. 气凝胶在气体吸附净化中的应用研究进展[J]. 材料导报, 2018, 32(13): 2214-2222, 2240.
WANG Xinbo, LUAN Zhiqiang, LI Kai, et al. Mater Rep (in Chinese), 2018, 32(13): 2214-2222, 2240.
- [11] 赵越卿, 赵海雷, 梁英华, 等. CuO(CoO, MnO)/SiO₂ 纳米复合气凝胶催化剂载体的制备及其在合成碳酸二苯酯中的应用[J]. 硅酸盐学报, 2009, 37(11): 1803-1807.
ZHAO Yueqin, ZHAO Hailei, LIANG Yinghua, et al. J Chin Ceram Soc, 2009, 37(11): 1803-1807.
- [12] GHAFARI R, JONOBI M, AMIRABAD L M, et al. Fabrication and characterization of novel bilayer scaffold from nanocellulose based aerogel for skin tissue engineering applications[J]. Int Jf Biolog Macromol, 2019, DOI:10.1016/j.ijbiomac.2019.06.104.
- [13] 郭建业, 赵英民, 张丽娟, 等. 高温可重复使用二氧化硅气凝胶复合材料性能研究[J]. 材料导报, 2019, 33(z1): 202-205.
GUO Jianye, ZHAO Yingmin, ZHANG Lijuan, et al. Mater Rep(in Chinese), 2019, 33(z1): 202-205.
- [14] LI Z, CHENG X, SHI L, et al. Flammability and oxidation kinetics of hydrophobic silica aerogels[J]. J Hazard Mater, 2016, DOI:10.1016/j.jhazmat.2016.07.054.
- [15] KRZEMIŃSKA S, GRESZTA A, RÓŻAŃSKI A, et al. Effects of heat

- exposure on the properties and structure of aerogels for protective clothing applications[J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2019, DOI:10.1016/j.micromeso.2019.04.052.
- [16] WU X, LI Z, JOAO G, et al. Reducing the flammability of hydrophobic silica aerogels by tailored heat treatment[J]. *J Nanopart Res*, 2020, DOI:10.1007/s11051-020-04822-w.
- [17] HE S, YANG H, CHEN X. Facile synthesis of highly porous silica aerogel granules and its burning behavior under radiation[J]. *J Sol-Gel Sci Technol*, 2017, 82(2): 407–416.
- [18] CAI H, JIANG Y, CHEN Q, et al. Sintering behavior of SiO_2 aerogel composites reinforced by mullite fibers *via in-situ* rapid heating tem observations[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2020, 40(1): 127–135.
- [19] LIAO J, GAO P, XU L, et al. A study of morphological properties of SiO_2 aerogels obtained at different temperatures[J]. *J Adv Ceram*, 2018, 7(4): 307–316.
- [20] HUANG D, GUO C, ZHANG M, et al. Characteristics of nanoporous silica aerogel under high temperature from 950 °C to 1200 °C[J]. *Mater Design*, 2017, 129: 82–90.
- [21] 徐超, 张兆, 刘鹏, 等. 输油管道保温技术及应用研究进展[J]. *中国塑料*, 2019, 33(11): 99–111.
- XU Chao, ZHANG Zhao, LIU Peng, et al. *Chin Plast* (in Chinese), 2019, 33(11): 99–111.
- [22] ZHANG W, LI Z, SHI L, et al. Methyltrichlorosilane modified hydrophobic silica aerogels and their kinetic and thermodynamic behaviors: graphical abstract[J]. *J Sol-Gel Sci Technol*, 2019, 89(2): 448–457.
- [23] LI Z, ZHAO S, KOEBEL M M, et al. Silica aerogels with tailored chemical functionality[J]. *Mater Design*, 2020, 193: 108833.
- [24] ROJAS F, KORNHAUSER I, FELIPE C, et al. Capillary condensation in heterogeneous mesoporous networks consisting of variable connectivity and pore-size correlation[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2002, 4(11): 2346–2355.
- [25] 石小靖, 张瑞芳, 何松, 等. 玻璃纤维增韧 SiO_2 气凝胶复合材料的制备及隔热性能[J]. *硅酸盐学报*, 2016, 44(1): 129–135.
- SHI Xiaojing, ZHANG Ruifang, HE Song, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2016, 44(1): 129–135.
- [26] WU X, ZHANG W, LI Z, et al. Effects of various methylchlorosilanes on physicochemical properties of ambient pressure dried silica aerogels[J]. *J Nanopart Res*, 2019, DOI:10.1007/s11051-019-4685-0.
- [27] ZHAO J J, DUAN Y Y, WANG X D, et al. Experimental and analytical analyses of the thermal conductivities and high-temperature characteristics of silica aerogels based on microstructures[J]. *J Phys D: Applied Physics*, 2013, 46(1): 015304.
- [28] YANG J, LIU J, SUI X Y, et al. Property changes of SiO_2 aerogel on insulation performance under different time and high temperature condition[J]. *Key Eng Mater*, 2014, DOI:10.4028/www.scientific.net/KEM.602-603.349.
- [29] BIPPUS L, JABER M, LEBEAU B, et al. Thermal conductivity of heat treated mesoporous silica particles[J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2014, 190: 109–116.
- [30] HE S, HUANG Y, CHEN G, et al. Effect of heat treatment on hydrophobic silica aerogel[J]. *J Hazard Mater*, 2019, 362: 294–302.
- [31] ZHURAVLEV L T. The surface chemistry of amorphous silica. zhuravlev model[J]. *Colloids Surfaces A: Physicochem Eng Aspects*, 2000, 173(1–3): 1–38.
- [32] KOEBEL M, RIGACCI A, ACHARD P. Aerogel-based thermal superinsulation: an overview[J]. *J Sol-Gel Sci Technol*, 2012, 63(3): 315–339.
- [33] HAYASE G, KUGIMIYA K, OGAWA M, et al. The thermal conductivity of polymethylsilsesquioxane aerogels and xerogels with varied pore sizes for practical application as thermal superinsulators[J]. *J Mater Chem A*, 2014, 2(18): 6525–6531.
- [34] LEI Y, CHEN X, SONG H, et al. The influence of thermal treatment on the microstructure and thermal insulation performance of silica aerogels[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2017, 470: 178–183.
- [35] HE Y L, XIE T. Advances of thermal conductivity models of nanoscale silica aerogel insulation material[J]. *Appl Therm Eng*, 2015, 81: 28–50.
- [36] 陈光楠. 疏水 SiO_2 气凝胶热解机理与传热模型研究[D]. 武汉理工大学, 2020.
- CHEN Guangnan. Research on pyrolysis mechanism and heat transfer model of hydrophobic SiO_2 aerogels (in Chinese, dissertation). Wuhan University of Technology, 2020.
- [37] HE S, HUANG Y, CHEN G, et al. Effect of heat treatment on hydrophobic silica aerogel[J]. *J Hazard Mater*, 2019, 362: 294–302.
- [38] LI G A, ZHU T L, YE L Y, et al. Hydrophobic silica aerogel prepared in-situ by ambient pressure drying and its thermal stability[J]. *Acta Physico-Chim Sin*, 2009, 25(9): 1811–1815.
- [39] SARAWADE P B, KIM J K, HILONGA A, et al. Synthesis of sodium silicate-based hydrophilic silica aerogel beads with superior properties: effect of heat-treatment[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2011, 357(10): 2156–2162.
- [40] PARALE V G, MAHADIK D B, MAHADIK S A, et al. Wettability study of surface modified silica aerogels with different silylating agents[J]. *J Sol-Gel Sci Technol*, 2012, 63(3): 573–579.
- [41] WANG Y, LI Z, HUBER L, et al. Reducing the thermal hazard of hydrophobic silica aerogels by using dimethyldichlorosilane as modifier[J]. *J Sol-Gel Sci Technol*, 2020, 93(1): 111–122.
- [42] LI Z, CHENG X, SHI L, et al. Flammability and oxidation kinetics of hydrophobic silica aerogels[J]. *J Hazard Mater*, 2016, 320: 350–358.