

基于三元相变控制的二氧化硅气凝胶制备

倪银毅¹, 朱家艺^{1,2}, 高 燕¹, 毕于铁¹, 任洪波¹

(1. 西南科技大学数理学院, 极端条件物质特性联合实验室, 四川 绵阳 621010;

2. 中国空气动力研究与发展中心, 结冰与防除冰重点实验室, 四川 绵阳 621000)

摘 要: 二氧化硅气凝胶具有极高的透光率, 在辐射探测领域中可用作 Cherenkov 辐射探测器的关键组成部分。然而, 二氧化硅气凝胶在 10 mm 厚度要求下, 在 550 nm 波长处实现透光率大于 80% 仍然是一个颇具挑战性的问题。首先采用乙醇滴定实验构建了三元溶液互溶性相图, 通过在不同相区内选取合理参数, 实现了从透明溶胶到透明气凝胶的制备。进一步研究了高透明二氧化硅气凝胶密度、微观结构及其透光率三者间的影响关系, 结果表明, 二氧化硅气凝胶的粒径和孔径会影响气凝胶透光率。综上所述, 采用溶胶-凝胶法, 优化选取互溶区的相点参数成功制备了厚度为 10 mm, 在 550 nm 处透光率为 80.3% 的高透明二氧化硅气凝胶, 满足了 Cherenkov 辐射探测器对气凝胶辐射体光学参数的基本要求。

关键词: 二氧化硅气凝胶; 相变控制; 粒径尺寸; 透光率

中图分类号: TQ427.26 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)08-2685-10

网络出版时间: 2024-06-20



二氧化硅气凝胶是一种新型纳米结构材料, 具有低密度、高孔隙率、大比表面积、低导热率、低折射率等显著性能^[1-2]。由于这些优异的性能, 二氧化硅气凝胶在光学、声学、热学、力学、电学等领域有着广泛的应用^[3]。此外, 高透明二氧化硅气凝胶在光热转换、能源储存、建筑隔热和先进光学器件等方面具有较高的应用价值^[4-5]。厚度为 10 mm, 在 550 nm 波长处透光率超过 80% 的二氧化硅气凝胶可以用作 Cherenkov 辐射探测器的辐射体材料^[6-7]。因此, 针对在特定波长、特定厚度条件下高透明二氧化硅气凝胶制备方法的研究具有重要意义。

针对气凝胶前驱体类型、pH 值对气凝胶微观结构和透光率的影响所开展的研究已经取得了相当的进展^[8-9]。此外, 也有研究表明通过延长老化时间, 可以达到增加气凝胶透光率的效果^[10]。进一步发现将乙醇作为老化溶剂, 采用控制收缩法可以提高聚甲基倍半硅氧烷气凝胶的透光率, 其在 550 nm 处透光率可达 70%^[11]。虽然大量研究涉及二氧化硅气凝胶的透光率, 但这些研究通常集中于特定溶胶-凝胶

组成体系而言, 如果构建具有普适性的透明溶胶-凝胶-气凝胶体系并进行指定厚度-透光率控制(如厚度 10 mm, >80%@550 nm), 仍具有相当大的挑战性。

一般来说, 高透明二氧化硅气凝胶均由高透明湿凝胶经过超临界干燥而成。因而, 高透明溶胶是获取高透明湿凝胶的先决条件之一, 其中, 反应物前驱体水解溶液的透明度对溶胶透明性起着重要作用。通常情况下由于水是极性分子, 正硅酸乙酯 (TEOS) 是非极性分子, TEOS 在中性水中的溶解度较低。所以, 上述 2 种物质混合时会导致溶液出现相分离, 从而产生不透明现象。因为水和 TEOS 都能溶解在乙醇中, 所以乙醇的加入能够实现水和 TEOS 的混溶。因此, 研究 TEOS 和水在乙醇中的溶解特性, 探究乙醇含量对抑制溶液相分离的作用, 从而确保溶胶的高透明性至关重要。

截至目前, 鲜有报道通过三元溶液互溶性相图分析 TEOS、水和乙醇三者之间的溶解度关系并进行二氧化硅气凝胶透明性控制。因此, 在溶胶-凝胶

投稿日期: 2024-01-03。 修订日期: 2024-01-16。

基金项目: 中国空气动力研究与发展中心结冰与防除冰重点实验室开放课题(IADL20220409); 反应堆燃料及材料重点实验室基金 (STRFML-2021-02, STRFML-2021-10)。

第一作者: 倪银毅(1999—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 任洪波(1977—), 男, 博士, 研究员。

Received date: 2024-01-03. Revised date: 2024-01-16.

First author: NI Yinyi (1999—), male, Master candidate.

E-mail: amour_citrons@sina.com

Correspondent author: REN Hongbo (1977—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: Renhb@swust.edu.cn

过程中因为溶液相分离现象导致气凝胶透光率降低的问题尚未得到解决。与此同时,二氧化硅气凝胶三维网状结构的纳米级构筑单元与入射光会产生反射和散射作用,这会对气凝胶的透光率产生影响,但鲜有气凝胶微观结构对透光率的影响研究的报道。因此,需要系统研究二氧化硅气凝胶微观结构(如粒径大小)与其透光率之间的影响关系。

本工作首先开展乙醇滴定实验,结合滴定实验数据,总结归纳得出三元溶液互溶性相图,并在分析解读三元溶液互溶性相图基础上,获取高透明凝胶的组成参数域。然后,根据上述参数,采用溶胶-凝胶法制备了厚度为 10 mm,且在 550 nm 处高透光率的二氧化硅气凝胶,并对二氧化硅气凝胶的密度、微观结构和透光率之间的影响关系展开研究。

1 实验

1.1 原料

正硅酸乙酯(TEOS, 分析纯, 成都科隆化学), 无水乙醇(EtOH, 分析纯, 成都科隆化学), 去离子水(H_2O , 自制, 优普 UPT-I-40L 型纯水机), 氨水($NH_3 \cdot H_2O$, 23%(质量分数), 成都科隆化学)。

1.2 三元溶液互溶性相图建立

首先, TEOS 和水的总体积保持在 12 mL, 其中 TEOS 与水的体积比控制在 1:19~19:1 范围之间。然后, 按照上述比例将 TEOS 和水一并加入锥形瓶中进行充分搅拌, 两者混合液均呈现油水分离现象, 进一步分别向每瓶混合液中滴加乙醇, 直到混合液中不再出现油状液滴时, 记录相应的乙醇滴定体积。最后, 通过总结归纳滴定实验数据, 建立三元溶液互溶性相图。

1.3 高透明二氧化硅气凝胶制备

基于上述三元溶液互溶性相图分析所得最佳实验比例, 将相应体积的乙醇、水和 TEOS 在锥形瓶中混合并充分搅拌 1 h; 加入适量氨水, 充分搅拌足量时间。将对应溶胶倒入玻璃模具中形成凝胶, 将凝胶脱模后放置在乙醇中进行充分老化和溶剂交换, 每 24 h 更换新鲜乙醇。最后, 采用乙醇超临界干燥法得到高透明二氧化硅气凝胶。

1.4 高透明二氧化硅气凝胶表征测试

采用 Zeiss EVO-50 XVP 扫描电子显微镜观察气凝胶的形貌和微观结构, 结合 Nano Measure 软件统计分析气凝胶骨架粒子尺寸; 采用普析 TU-1901 型双光束紫外-可见分光光度计测试气凝胶在 500~800 nm 波长范围内的透光率; 通过将装有凝胶的模具倾斜 30°, 凝胶没有出现流动迹象, 则定义该时间点为凝胶时间;

二氧化硅气凝胶表观密度是通过质量除以体积计算所得。采用理化联科 iPore-500 型全自动物理吸附分析仪测试气凝胶的氮气吸附-脱附曲线; 分别采用 Bruno-Emmett-Teller(BET)法计算气凝胶比表面积和 Barret-Joyner-Halenda(BJH)方法分析气凝胶孔径分布。

2 结果与讨论

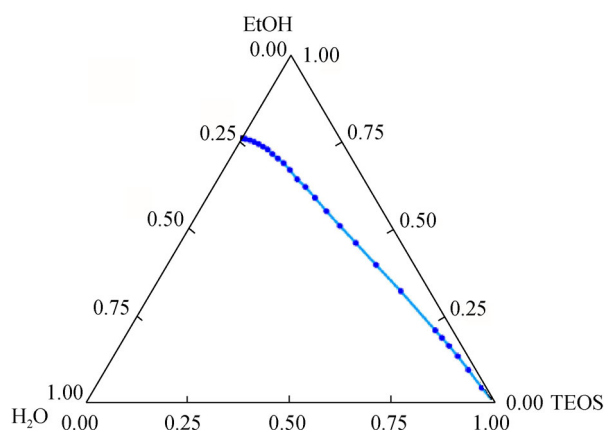
2.1 三元溶液互溶性相图建立

一般来说, 当溶液中不同区域间存在大量团簇时, 溶液整体不均匀, 具有多相属性, 即产生相分离^[12]。相分离现象使得溶液呈现不透明状态, 这在极性与非极性分子的混合过程中比较常见^[13]。为了解决相分离问题, 一般通过引入具有两亲性的分子, 使得极性分子和非极性分子都可以溶解在其中。因此, 通过调控混合溶液中具有两亲性的分子含量, 可以实现极性分子和非极性分子的混溶状态, 有效抑制混合溶液中的相分离现象, 从而解决溶液不透明问题^[14]。

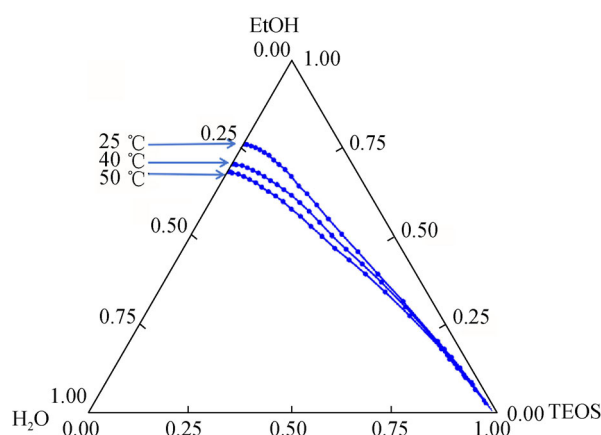
本工作中, 由于 TEOS 分子和水分子的极性不同, 所以在混合过程中出现了混浊现象, 而乙醇的加入可以使混合液由浑浊变为透明。由于乙醇分子与 TEOS 分子具有相同的一 OCH_2CH_3 官能团, 乙醇分子中的一 OH 可以与水分子之间形成氢键, 因而 TEOS 和水均能完全溶解在乙醇中, 所以混合溶液中不会形成大尺寸分子团簇, 溶液属于高度分散的均匀体系, 因此呈透明状态。

三元溶液互溶性相图可以用于精确分析混合溶液体系内的相域分布, 了解混合过程中发生的相变行为。因此, 将乙醇滴定实验的实验数据进行归纳总结, 绘制三元溶液互溶性相图(见图 1)。由图 1a 可见, 曲线展示了 TEOS、水、乙醇 3 种组分在室温环境(25 °C)的相变边界。其中, 单相区域位于曲线上方, 多相区域位于曲线下方。利用三元溶液互溶性相图可以预测上述 3 种组分任一比例的混合溶液是否透明。

考虑到温度会影响 TEOS、水、乙醇三者之间的溶解度, 进一步系统研究了 25、40、50 °C 环境条件下的相域分布信息, 从而绘制得到显示温度影响关系的三元溶液互溶性相图。由图 1b 可见, 随着温度升高, 相变边界曲线逐渐下移, 单相区域范围扩大; 即当混合液中 TEOS 与水的体积比保持不变时, 随着温度升高, 促使混合液从浑浊转变为透明所需乙醇用量更少。这是因为温度升高使得分子内能增加, 分子热运动加剧, 分子的扩散性越大, 混合溶液越容易形成均匀体系。因此, 较少量乙醇就能实现 TEOS 和水的混溶状态。



(a) Room temperature



(b) Different temperatures (25 °C, 40 °C, 50 °C)

TEOS is tetraethoxysilane. EtOH is anhydrous ethanol.

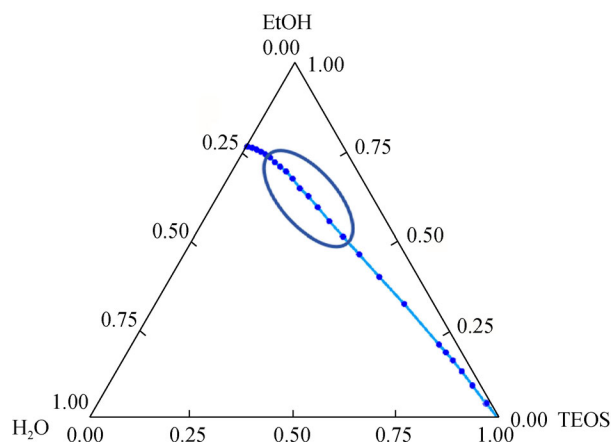
图 1 三元溶液互溶性相图

Fig. 1 Phase diagram of ternary solution miscibility

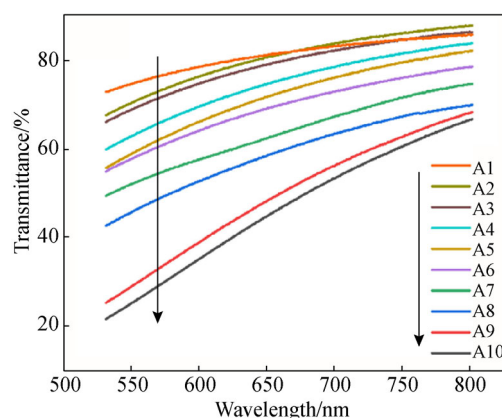
2.2 基于相边界区制备高透明二氧化硅气凝胶

当 TEOS 体积分数偏大时, 凝胶过程太快, 不易控制; 当乙醇体积分数偏大时, SiO_2 浓度即理论密度较低, 难以快速形成凝胶。因此, 在三元溶液互溶性相图中的相变边界曲线上, 选择中间段相点(见图 2a)制备了系列厚度为 10 mm 的透明二氧化硅气凝胶, 考察 TEOS 体积分数对气凝胶透光率的影响。由图 2b 可见, 不同 TEOS 体积分数气凝胶的透光率均随着波长增加而整体提高。与此同时, 随着 TEOS 体积分数从 10.0% 增加到 43.4%, 气凝胶的透光率从 74% 下降到 25% (见图 2c)。当溶液中 TEOS 含量较低时, 参与缩聚反应的水解产物含量少, 气凝胶中单位体积固体物质含量少, 气凝胶三维网状骨架粒子尺寸较小, 因此具有更高的透光率。相反, 当 TEOS 含量较高时, 参与缩聚反应的 TEOS 的浓度较高, 有利于形成较大的尺寸的溶胶颗粒, 从而导致骨架粒子尺寸变大。通过上述分析表明, 当 TEOS

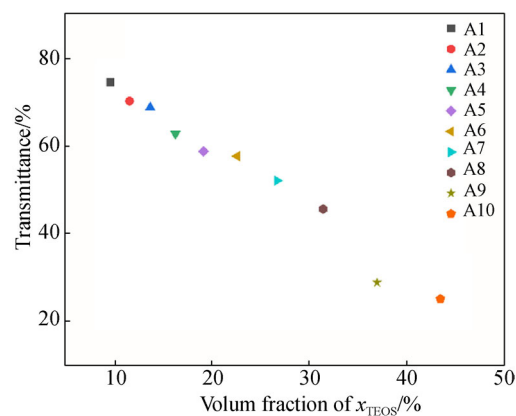
体积比较低时, 二氧化硅气凝胶透光率较高, 但上述二氧化硅气凝胶在 550 nm 处的透光率均未超过 80%, 尚未满足辐射体材料透光率要求。



(a) Selection of phase points on the region of phase transition boundary



(b) Spectrograms of aerogels with different TEOS volume fractions

(c) Transmittance at $\lambda=550$ nm

A1: 10.02%TEOS, in volume. A2: 11.97%TEOS. A3: 14.06%TEOS. A4: 16.62%TEOS. A5: 19.46%TEOS. A6: 22.85%TEOS. A7: 26.89%TEOS. A8: 31.57%TEOS. A9: 37.03%TEOS. A10: 43.43%TEOS.

图 2 三元溶液互溶性相图、气凝胶光谱及 $\lambda=550$ nm 处的透光率Fig. 2 Ternary phase diagram, the spectrograms of aerogels and the transmittance at $\lambda=550$ nm

三元溶液互溶性相图中不同的相区域意味着不同的相平衡态, 在不同相区域中, 不同相点可以用于研制不同透光率的气凝胶。因此, 进一步从三元溶液互溶性相图各相区域选择相点参数用于开展透明二氧化硅气凝胶的制备研究十分必要。根据上述三元溶液互溶性相图, 分别在单相区、多相区和相变边界上选择合适相点参数用于气凝胶的制备研究, 如图 3 所示。

由图 3a~图 3c 可见, 在 500~800 nm 波长范围内, 无论是在单相区间、相变边界还是在多相区间, 二氧化硅气凝胶的透光率均低于凝胶, 而各自对应溶胶的透光率最高。溶胶作为一种液体分散体系, 主要由 TEOS 分子的水解缩合形成的低聚物组成, 溶胶中分散介质的尺寸相对较小^[15]。当光穿过溶胶时, 散射和反射相对较小, 从而具有更高的透光率。

催化剂可以促进溶胶中 TEOS 低聚物的缩合反应, 从而形成三维网状结构。其中, 相较于溶胶体系中的溶胶颗粒, 凝胶体系中的骨架粒子具有更大的尺寸, 一定程度上增加了光的散射效应。与此同时, 凝胶属于半固态物质体系, 其本质上是固体和

液体的混合物, 固/液 2 种介质具有不同的折射率, 由于界面效应的存在, 也使得光在透过凝胶时会受到较大散射作用, 所以凝胶的透光率低于溶胶^[16]。

气凝胶的透光率均低于溶胶和凝胶, 这是因为二氧化硅气凝胶是由硅氧链状骨架和空气成分组成的复合结构。这 2 种介质的折射率差异更为明显, 对入射光的散射效应增强。此外, 在凝胶干燥过程中, 凝胶受到超临界高温作用, 引发凝胶内的缩合反应, 从而导致骨架网状结构更加紧凑, 气凝胶颗粒尺寸增加^[17-18]。大尺寸粒子对光的散射效应较强, 所以气凝胶的透光率会降低。

图 3d 为各类相区域所对应溶胶、凝胶和气凝胶在 550 nm 处的透光率。由图 3d 可见, 溶胶的透光率越高, 气凝胶的透光率也越高。在单相区域的溶胶、凝胶和气凝胶的透光率均高于相边界和多相区域, 所得二氧化硅气凝胶在 550 nm 处的透光率可达 80.3%。由此可见, 利用三元溶液互溶性相图单相区域的相点参数开展高透光率二氧化硅气凝胶的系统研究显得很有必要。

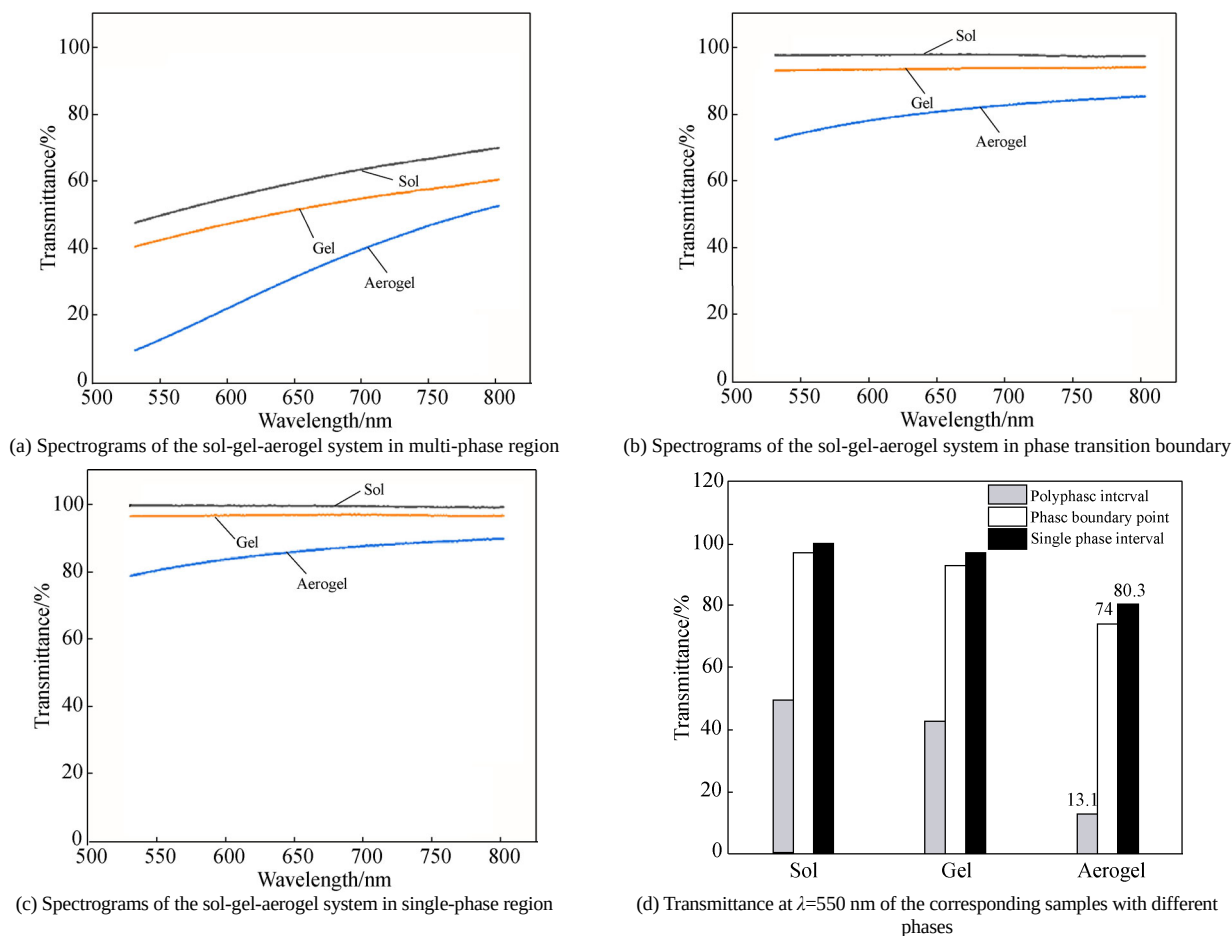


图 3 不同相区域溶胶、凝胶和气凝胶的光谱图及 $\lambda=550$ nm 处的透光率

Fig. 3 Spectrograms of the related sol-gel-aerogel system, and the transmittance at $\lambda=550$ nm of the corresponding samples with different phases

2.3 基于单相区制备高透明二氧化硅气凝胶

由图 4a 可见, 保持混合溶液中 TEOS 与水的体积比不变, 增加乙醇的体积分数, 可以使所选相边

界点向单相区域延伸, 从而在单相区域选取相点参数。通过调整单相区域乙醇体积分数来制备高透明二氧化硅气凝胶, 相关实验和结构参数见表 1。

表 1 二氧化硅气凝胶的实验参数和结构参数

Table 1 Experimental formula and structural parameters of the silica aerogels

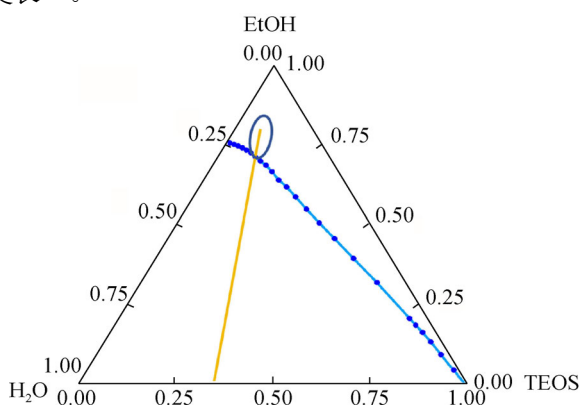
Sample No.	V(TEOS)/mL	V(H ₂ O)/mL	V(EtOH)/mL	V(NH ₄ OH)/mL	Ethanol volume fraction/%	Gelation time/min	Transmittance/%	Density/(mg·cm ⁻³)	Average particle size/nm	Cumulative frequency
C1	1	1.86	7.16	0.16	71.4	86	74.0	98.4	41.81	85.7%
C2	1	1.86	8.00	0.16	73.6	97	79.0	85.2	32.71	91.9%
C3	1	1.86	9.00	0.16	75.9	127	79.6	72.7	30.42	94.7%
C4	1	1.86	10.00	0.16	77.7	174	74.7	61.3	40.66	88.9%
C5	1	1.86	11.00	0.16	79.3	246	69.5	52.3	45.64	83.1%

在溶胶-凝胶过程中, 乙醇通过改变反应物的浓度来影响反应速率。不同乙醇体积分数对凝胶时间的影响如图 4b 所示。研究表明, 随着乙醇体积分数的增加, 凝胶时间逐渐延长。这是因为当 TEOS 与水体积比保持不变时, 乙醇体积分数的增加对溶液有一定稀释作用。这种稀释效应增加了 TEOS 和水分子在乙醇中的分散程度。由于 TEOS 与水分子之间接触概率降低, TEOS 的水解与缩聚速率减慢, 所以凝胶时间变长^[19]。

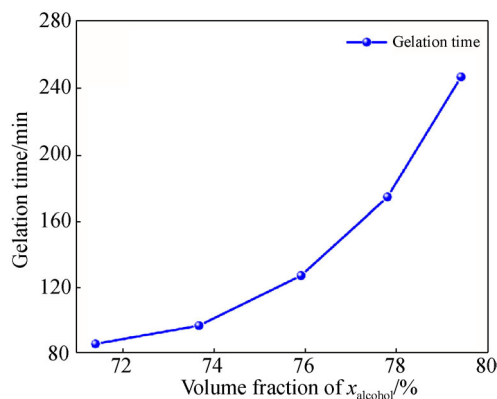
由图 5a 可见, 不同乙醇体积分数气凝胶的透光率均随着波长增加而整体提高。图 5b 为不同乙醇体积分数的气凝胶的密度和在 550 nm 处的透光率。研究表明, 气凝胶的透光率随乙醇体积分数的增加先上升再降低。随着乙醇体积分数的增加, TEOS 整体含量降低, 用于形成凝胶骨架的 TEOS 低聚物含量减少, 所以气凝胶密度逐渐降低。如表 1 和图 5b 所示, 密度高的气凝胶(98.4 mg/cm³)通常骨架结构比较紧凑, 阻碍光线的有效透过; 密度太低的气凝胶(52.3 mg/cm³)结构比较松散, 孔隙较大, 对光的散射程度增加^[20]。因此, 适中密度的气凝胶具有更合适的骨架结构和孔隙结构, 从而使气凝胶具有更高的透光率。

图 6 为扫描电子显微镜照片, 利用其可分析气凝胶的微观结构。图 7 为由扫描电子显微镜照片得到的粒径分布图。由图 6a 和图 7a 可见, 气凝胶 C1 的网状骨架结构中颗粒尺寸不一, 粒径分布范围很广。这是由于乙醇体积分数最低, 相点参数仍然位于相变边界曲线上。在相变边界处, 相分离并没有被完全抑制, 因此溶胶中存在不同尺寸的分子团簇, 从而导致气凝胶中出现了不同尺寸的颗粒。与此同时, 尺寸不一的骨架颗粒也构建了不均匀的孔隙结构, 增强了对光的散射, 从而降低了气凝胶的透光率, 使得气凝胶 C1 的透光率只有 74%。

由图 6b、7b 和图 6c、7c 可见, 随着乙醇体积分数的增加, 二氧化硅气凝胶的多孔结构变得更加均匀, 粒径分布逐渐集中在 20~30 nm 范围内。随着乙醇体积分数的增加, 乙醇分子在溶液中占比更大, 导致 TEOS 分子及其水解产物在乙醇中的分散性增加, 从而形成了较为精细均匀的三维网状骨架。这种精细均匀骨架结构减弱了光的散射作用, 使得气凝胶的透光率增加。所以, 气凝胶 C2 和 C3 具有更高的透光率, 分别为 79.0%和 79.6%。



(a) Ternary phase diagram at room temperature



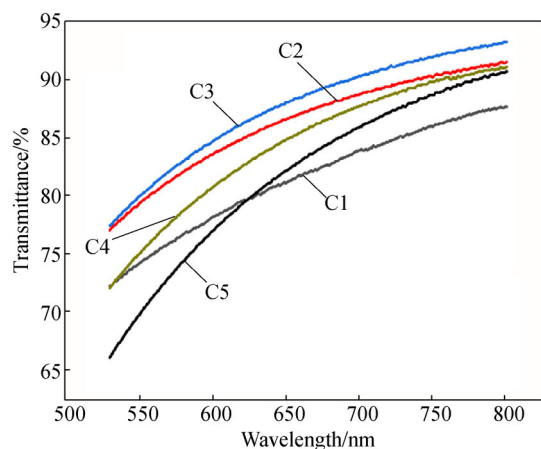
(b) Ternary phase diagrams with different temperatures

图 4 三元溶液互溶性相图和凝胶时间的影响

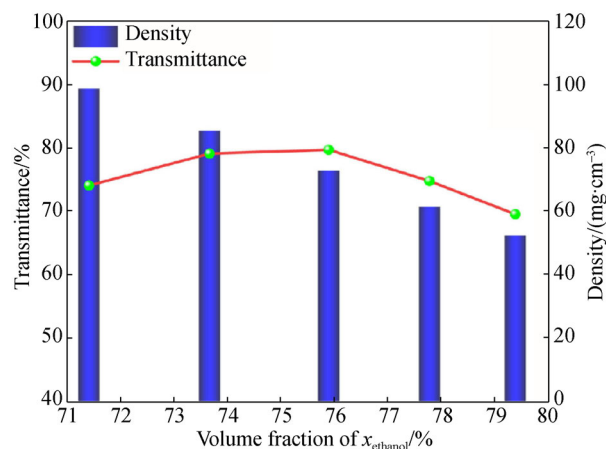
Fig. 4 Phase diagram of ternary solution miscibility and influence of gel time

然而, 由图 6d、图 7d 和图 6e、图 7e 可见, 随着乙醇体积分数的进一步增加, 气凝胶的粒子尺寸逐渐增大, 粒径分布逐渐集中在 30~40 nm 范围内。这是由于乙醇含量的增加降低了缩聚反应速率, 导

致残存低聚物沉积在凝胶骨架上, 从而使骨架颗粒尺寸增大, 进而也会导致气凝胶孔隙结构的不均匀。因此, 二氧化硅气凝胶的透光率逐渐下降到 C4 的 74.7% 和 C5 的 69.5% (见图 8)。



(a) Spectrograms of aerogel with different ethanol volume fraction



(b) Comparison of density and transmittance (at $\lambda=550$ nm) with different ethanol volume fraction

图 5 气凝胶的光谱图及其密度和透光率与乙醇体积分数的关系

Fig. 5 Spectrograms of aerogel and the comparison of density and transmittance with different ethanol volume fraction

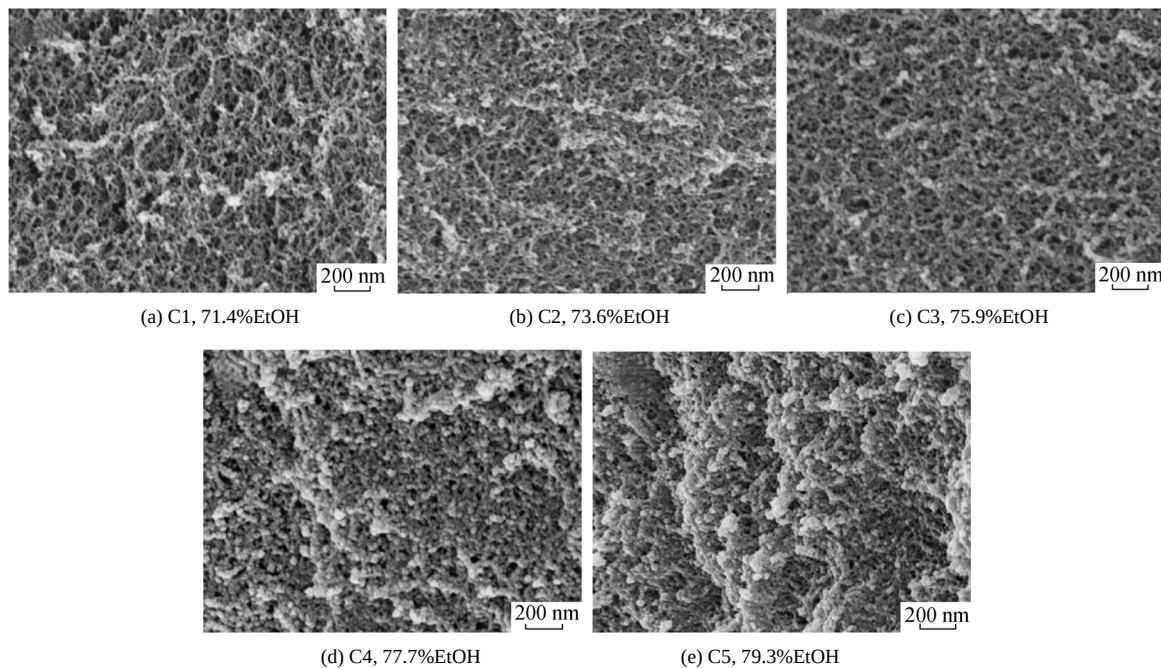


图 6 二氧化硅气凝胶扫描电镜显微照片

Fig. 6 SEM micrographs of silica aerogels

为了进一步认识二氧化硅气凝胶透光率与粒子尺寸之间的关系, 引入基于 Vande Hulst 近似理论的散射判断因子 P , 计算公式如下所示^[21]:

$$P = \frac{2\pi d \left| \frac{n_1}{n_2} - 1 \right|}{\lambda} \quad (1)$$

其中: λ 为光波长; n_1 为二氧化硅的折射率(1.46);

n_2 为空气的折射率(1.00); d 为粒径。通过计算 P 值是否小于 0.3 用于判断发生 Rayleigh 散射和 Mie 散射的粒径临界值。

根据公式 1 推算出, $\lambda=550$ nm 时, 气凝胶骨架粒子产生瑞利散射和 Mie 散射的粒径临界值约为 57 nm。进一步结合气凝胶粒径分布图(见图 7), 统计得到气凝胶结构中粒径尺寸小于 57 nm 的骨

架粒子累积频率。由图 9 可见, 气凝胶在 550 nm 波长处的透光率与骨架粒子(d 小于 57 nm)累积频率呈现线性相关性, 即累积频率越大, 透光率越高。这是因为当小于粒径临界值尺寸的骨架粒子占比较大时, 入射光与骨架粒子相互作用引起的 Rayleigh 散射比例较高, 而 Mie 散射比例较低。因为 Mie 散射效应是导致气凝胶不透明的主要原

因之一, 而 Mie 散射效应的减弱, 就会降低气凝胶的散射光强, 所以二氧化硅气凝胶的透光率就增加。反之, 当大于粒径临界值尺寸的骨架粒子占比较大时, 入射光与骨架粒子相互作用引起的 Mie 散射比例较高, 入射光被气凝胶三维网状骨架大量 Mie 散射, 透射光强减弱, 从而使二氧化硅气凝胶的透光率降低。

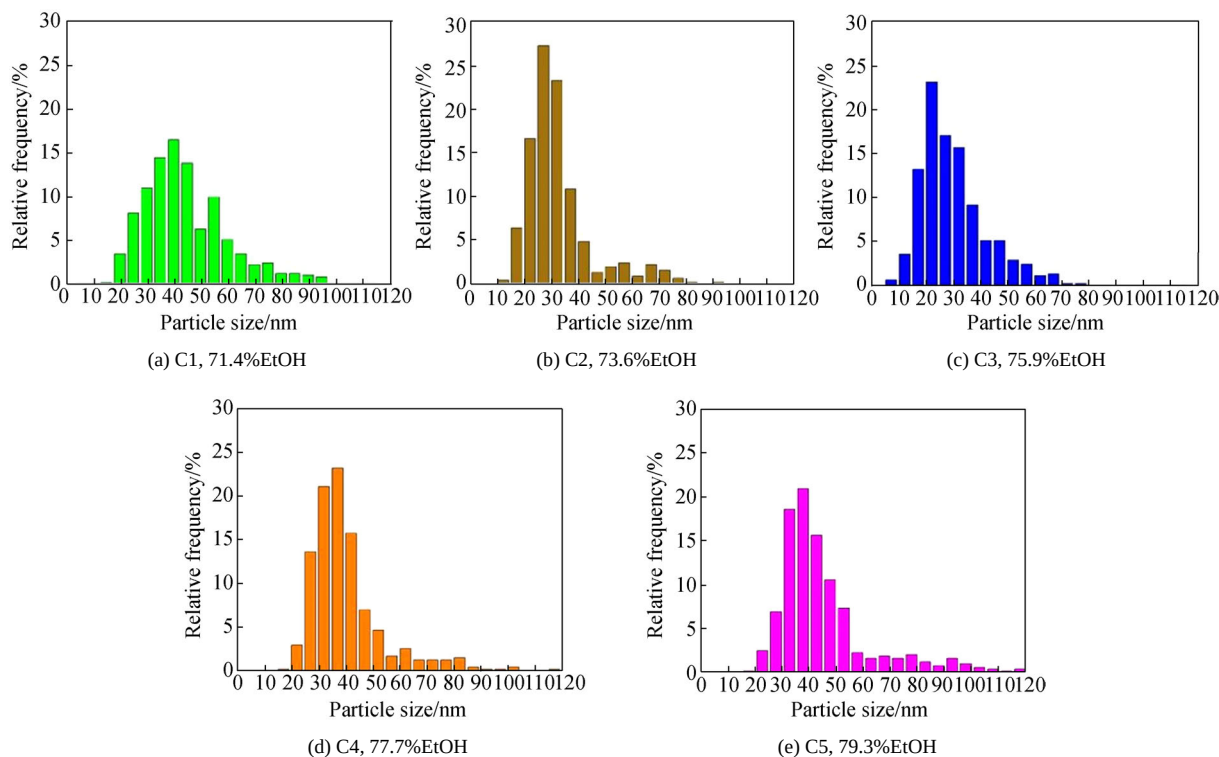


图 7 二氧化硅气凝胶粒径分布

Fig. 7 Particle size distributions micrographs of silica aerogels

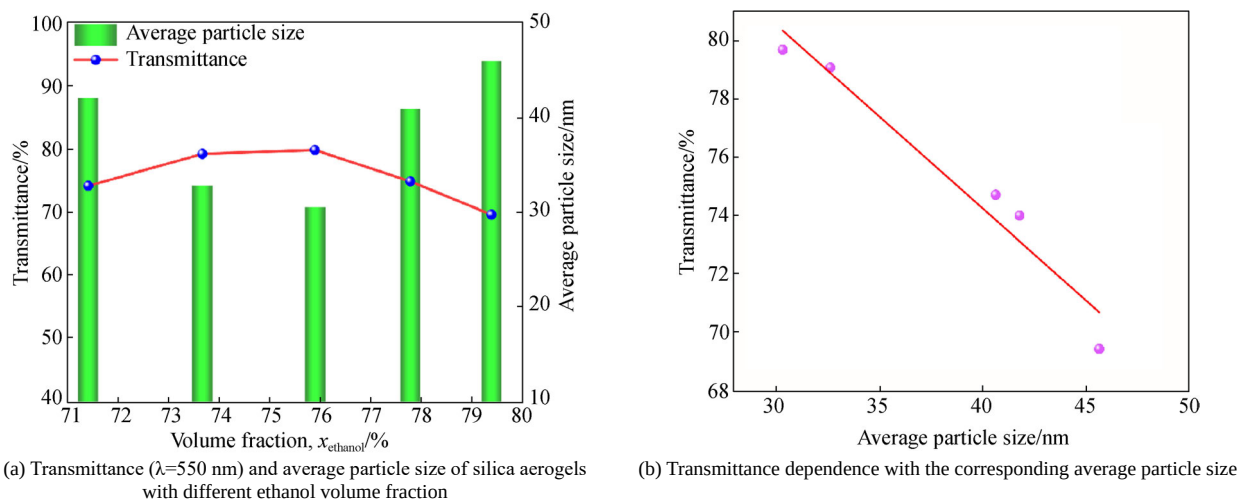


图 8 二氧化硅气凝胶的透光率与平均粒径的相关性

Fig. 8 Transmittance of silica aerogels dependence with the corresponding average particle size

此外, 通过氮气吸附-解吸等温线对二氧化硅气凝胶的孔隙结构进行了精细分析。采用 BET 方法对气凝胶的比表面积进行计算。图 10 为不同乙醇体积

分数的二氧化硅气凝胶的氮吸附-解吸等温线及其相应的孔径分布。结果表明, 在较高的相对压力 ($p/p_0=0.6\sim0.9$) 条件下, 样品的吸附-解吸等温曲线均

存在磁滞环,属于IV类等温曲线。这表明二氧化硅气凝胶的孔隙结构是属于介孔结构,与气凝胶的孔径分布一致。

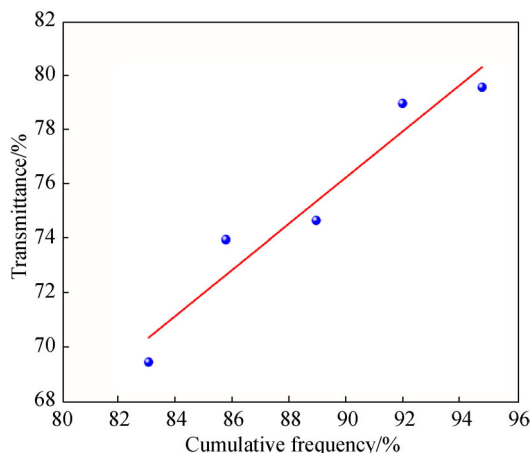


图9 气凝胶透光率与骨架粒子(d 小于57 nm)累积频率关系图

Fig. 9 Transmittance dependence with the cumulative frequency of skeleton particles ($d < 57$ nm)

由表2可知,随着乙醇体积分数的增加,二氧化硅气凝胶的平均孔径逐渐增大,从C1的17.22 nm增加到C5的21.10 nm。由于反应物的浓度逐渐降低,乙醇的含量增大使得凝胶中大部分空间被乙醇占据,凝胶骨架逐渐分散。干燥后,二氧化硅气凝胶的孔隙增加。气凝胶的比表面积和总孔隙体积都随着乙醇体积分数的增加而增大。所以,乙醇体积分率最高的样品C5具有最高的比表面积,达到了 $1060.3 \text{ m}^2/\text{g}$,以及最高的总孔隙体积,为 $5.59 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。

不同乙醇体积分数的二氧化硅气凝胶的透光率也受平均孔径的影响。由图11可见,在乙醇体积分率较小的区间内,二氧化硅气凝胶的透光率随着平均孔径的增加而增加,从C1的74.0%增加到C3的79.6%,其原因为更大的孔隙有助于更多的光通过气凝胶。但随着乙醇体积分数的进一步增加,气凝胶的孔径越大,气凝胶透光率却逐渐降低,从79.6%下降到69.5%,其原因为凝胶的骨架尺寸较大,导致光散射效应较强,所以透光率呈现下降趋势。

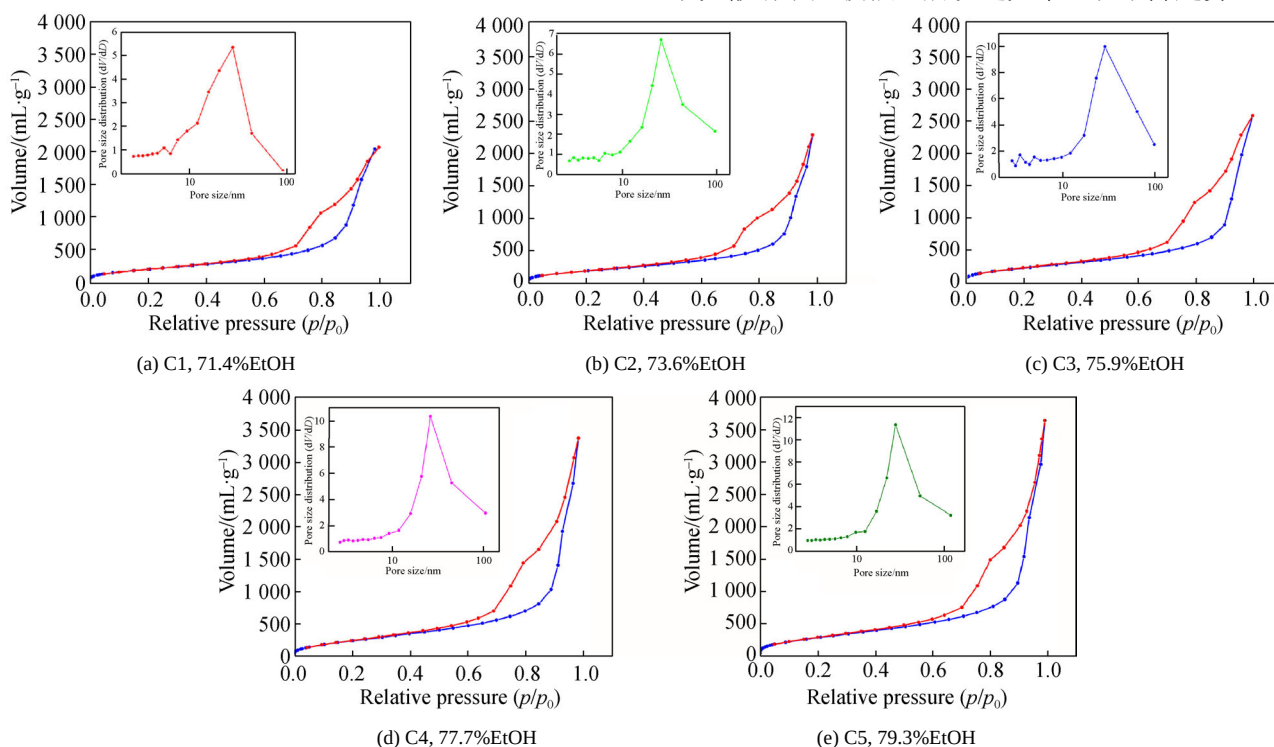


图10 二氧化硅气凝胶的氮吸附-解吸等温线和孔径分布

Fig. 10 Nitrogen sorption-desorption isotherms and pore size distribution of silica aerogels

表2 二氧化硅气凝胶的多孔结构参数

Table 2 Pore structural parameters of the silica aerogels

Sample No.	Volume fraction of ethanol/%	Transmittance/%	Specific surface area/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Total pore volume/($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Average pore size/nm
C1	71.4	74.0	726.1	3.12	17.22
C2	73.6	79.0	780.8	3.43	19.28
C3	75.9	79.6	812.9	3.56	19.74
C4	77.7	74.7	866.6	4.26	20.16
C5	79.3	69.5	1 060.3	5.59	21.10

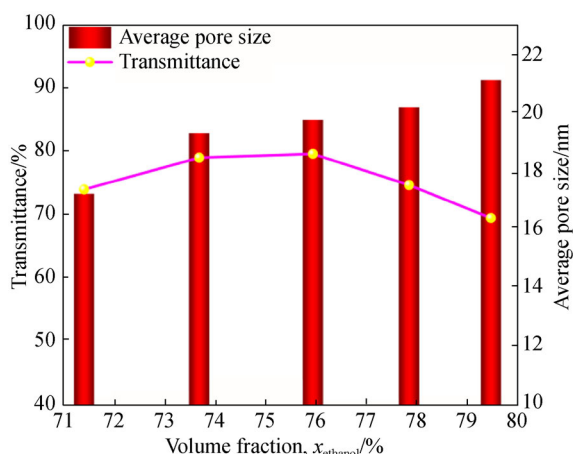


图 11 不同乙醇体积分数下二氧化硅气凝胶在 550 nm 波长处的透光率与平均孔径的关系

Fig. 11 Transmittance ($\lambda=550$ nm) of silica aerogels dependence on the average pore size with different ethanol volume fraction

3 结论

通过分析溶液相分离现象, 结合乙醇滴定实验总结绘制了三元溶液互溶性相图。根据三元溶液互溶性相图, 优化选取相点参数制备了系列高透明二氧化硅气凝胶。研究表明基于三元相变控制过程可以实现, 初始溶胶透光率越高, 最终气凝胶透光率也越高。进一步讨论了高透明二氧化硅气凝胶的密度、微观结构及其透光率三者之间的影响关系。研究发现, 气凝胶骨架颗粒平均粒径越小(低于临界值尺寸 57 nm), 二氧化硅气凝胶的透光率越高, 这是因为 Mie 散射效应得到了有效抑制。然而, 孔径越大, 气凝胶的透光率会降低, 这是由于大尺寸的粒子导致光散射效应增强所引起的。综上所述, 结合三元溶液互溶性相图分析, 采用溶胶-凝胶法制备了 10 mm 厚度条件下, 在 550 nm 波长处透光率为 80.3% 的高透明二氧化硅气凝胶, 满足 Cherenkov 辐射探测器辐射体材料的应用要求。

参考文献:

- [1] RIFFAT S B, QIU G Q. A review of state-of-the-art aerogel applications in buildings[J]. *Int J Low-Carbon Tech*, 2013, 8(1): 1–6.
- [2] TABATA M, ADACHI I, ISHII Y, et al. Development of transparent silica aerogel over a wide range of densities[J]. *Nucl Instrum Meth Phys Res Sect A Accel Spectrometers Detect Assoc Equip*, 2010, 623(1): 339–341.
- [3] LI C D, ZHANG G H, LIN L L, et al. Silica aerogels: From materials research to industrial applications[J]. *Int Mater Rev*, 2023, 68(7): 862–900.
- [4] BIN RASHID A, SHISHIR S I, MAHFUZ M A, et al. Silica aerogel: Synthesis, characterization, applications, and recent advancements[J]. *Part Part Syst Charact*, 2023, 40(6): 2200186.

- [5] 张泽, 王晓栋, 吴宇, 等. 气凝胶材料及其应用[J]. *硅酸盐学报*, 2018, 46(10): 1426–1446.
ZHANG Ze, WANG Xiaodong, WU Yu, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2018, 46(10): 1426–1446.
- [6] ADACHI I, ISHII Y, KAWAI H, et al. Study of a silica aerogel for a Cherenkov radiator[J]. *Nucl Instrum Meth Phys Res Sect A Accel Spectrometers Detect Assoc Equip*, 2008, 595(1): 180–182.
- [7] TABATA M, ADACHI I, HATAKEYAMA Y, et al. Large-area silica aerogel for use as Cherenkov radiators with high refractive index, developed by supercritical carbon dioxide drying[J]. *J Supercrit Fluids*, 2016, 110: 183–192.
- [8] GUO X Z, ZHANG Q L, DING X G, et al. Synthesis and application of several sol-gel-derived materials via sol-gel process combining with other technologies: A review[J]. *J Sol Gel Sci Technol*, 2016, 79(2): 328–358.
- [9] TWEJ W A A, ALATTAR A M, DREXLER M, et al. Tuned optical transmittance in single-step-derived silica aerogels through pH-controlled microstructure[J]. *Int Nano Lett*, 2017, 7(4): 257–265.
- [10] SMITHA S, SHAJESH P, ARAVIND P R, et al. Effect of aging time and concentration of aging solution on the porosity characteristics of subcritically dried silica aerogels[J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2006, 91(1–3): 286–292.
- [11] LEI C S, LI J N, SUN C C, et al. Transparent, elastic and crack-free polymethylsilsequioxane aerogels prepared by controllable shrinkage of the hydrogels in the aging process[J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2018, 267: 107–114.
- [12] 郭兴忠, 吕林一秀, 杨辉. 溶胶-凝胶伴随相分离法制备多孔氧化锆块体材料[J]. *硅酸盐学报*, 2014, 42(1): 6–10.
GUO Xingzhong, LV Linyixiu, YANG Hui. *J Chin Ceram Soc*, 2014, 42(1): 6–10.
- [13] CHERKASHINA K, LEBEDINETS S, POCHIVALOV A, et al. Homogeneous liquid-liquid microextraction based on primary amine phase separation: A novel approach for sample pretreatment[J]. *Anal Chim Acta*, 2019, 1074: 117–122.
- [14] OGOSHI T, CHUJO Y. Synthesis of organic-inorganic polymer hybrids utilizing amphiphilic solvent as a compatibilizer[J]. *Bull Chem Soc Jpn*, 2003, 76(9): 1865–1871.
- [15] SAKKA S. Current and future possibilities of sol-gel process[J]. *Trans Indian Ceram Soc*, 2005, 64(1): 13–19.
- [16] LUSHNIKOV A A. Exact kinetics of the sol-gel transition[J]. *Phys Rev E*, 2005, 71(4): 046129.
- [17] REN H B, ZHU J Y, BI Y T, et al. One-step fabrication of transparent hydrophobic silica aerogels via *in situ* surface modification in drying process[J]. *J Sol Gel Sci Technol*, 2016, 80(3): 635–641.
- [18] 陈一民, 赵大方, 谢凯, 等. 制备条件对疏水 SiO_2 气凝胶结构和性能的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2005, 33(6): 727–731.
CHEN Yimin, ZHAO Dafang, XIE Kai, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2005, 33(6): 727–731.
- [19] WAGH P B, RAO A V, HARANATH D. Influence of molar ratios of precursor, solvent and water on physical properties of citric acid catalyzed TEOS silica aerogels[J]. *Mater Chem Phys*, 1998, 53(1): 41–47.
- [20] ZHU J Y, REN H B, BI Y T. Facile fabrication of machinable low-density moisture-resistant silica aerogels[J]. *J Porous Mater*, 2019, 26(2): 399–407.
- [21] WOLF A, TERHEIDEN B, BRENDEN R. Light scattering and diffuse light propagation in sintered porous silicon[J]. *J Appl Phys*, 2008, 104(3): 33106–33116.

Preparation of Silica Aerogels Based on Ternary Phase Transformation Control

NI Yinyi¹, ZHU Jiayi^{1,2}, GAO Yan¹, BI Yutie¹, REN Hongbo¹

(1. Joint Laboratory for Extreme Conditions Matter Properties, School of Mathematics and Physics, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, Sichuan, China; 2. Key Laboratory of Icing and Anti/De-icing, China Aerodynamics Research and Development Center, Mianyang 621000, Sichuan, China)

Extended Abstract

Introduction Silica aerogel is a novel nanostructured material, and the exceptional transparency makes it invaluable for applications in photothermal conversion, energy storage, building insulation, solar collector, and advanced optical devices. Silica aerogels could serve as the key component of devices in field of radiation detection due to their exceptionally high transmittance. Although numerous studies have addressed the transparency of silica aerogels, there is a notable gap in research for regarding the relationship between the transmittance and aerogel thickness. Consequently, it still remains a challenging problem for effectively maintaining high aerogel transmittance (approaching 80% at 550 nm) at a specific thickness (approaching 10 mm). In this work, the titration experiments were first concluded to identify optimal synthesis parameters, which was beneficial to investigate the phase demarcation points in the ternary phase diagram. Subsequently, according to the optimal parameters, highly transparent silica aerogels were prepared by using the sol-gel method. Additionally, a comprehensive examination of silica aerogels, including density, microstructure and transmittance, was conducted in detail.

Methods The synthesis of silica aerogels was conducted through the sol-gel method. The following materials were employed: Tetraethoxysilane (TEOS, 98%) as the silica precursor, ethanol (EtOH) as the solvent, water (H₂O) as the hydrolysis reactant, and ammonium hydroxide solution (NH₄OH, 25%) as the catalyst, respectively. The alcogels were dried by ethanol supercritical drying to obtain transparent silica aerogels. The morphology and microstructure of silica aerogels were observed by a Zeiss EVO-50 XVP scanning electron microscope (SEM). The UV-Vis spectrophotometer was used to test the aerogel transmittance in the wavelength range of 500–800 nm. The specific surface area of aerogels was calculated by Bruno-Emmett-Teller (BET) method. Under the relative pressure $p/p_0=0.99$, the total pore volume was calculated by nitrogen adsorption-desorption isotherm. The related pore size distribution was obtained by Barret-Joyner-Halenda (BJH) method.

Results and discussion The solvent titration experiment data was normalized and subsequently used to construct the ternary phase diagram. The ternary phase diagram clearly demonstrated the phase transition boundary, single-phase region and multi-phase region, respectively for three solvents at room temperature. Thus, the ternary phase diagram could be employed to predict whether any mixture of three solvents results in a transparent solution, regardless of its proportions. The silica aerogels were prepared by using the parameters of ternary phase diagram. Specifically, it was seen that the higher initial transmittance the sols had, the similarly higher transmittance the aerogels also had. Moreover, the related transmittance of the sol-gel-aerogel system in the single-phase region demonstrated the highest value (~80.3%), which was better than that (~74%) on the phase transition boundary. The silica aerogel with the higher transmittance could be prepared in the single-phase region, and it provided a new idea for further study around the single-phase region of ternary phase diagram.

In order to manipulate the phase boundary point for accessing the single-phase transparent interval, the ethanol volume fraction in the mixture increased along the extension of the selected phase boundary point. It illustrated that the aerogel transmittance first rose with the increase of ethanol volume fraction. However, it decreased with the excessive ethanol. With an increase of ethanol volume fraction, the average particle size of silica aerogels decreased first and then increased. Moreover, the relationship between average particle size and transmittance were further established. The average particle size had a linear relationship with the transmittance of silica aerogels, meaning that the smaller the average particle size was, the larger the aerogel transmittance was. Furthermore, the skeleton particle boundary size of Rayleigh scattering and Mie scattering could be calculated and the corresponding particle boundary size at a wavelength of 550 nm was calculated to be 57 nm. The aerogel transmittance at a wavelength of 550 nm was further compared with the cumulative frequency of skeleton particles whose size were the smaller than the boundary one (~57 nm). It could be concluded that the aerogel transmittance had a certain linear correlation with the cumulative frequency. Obviously, the largest cumulative frequency (~94.68%) corresponded to the highest transmittance (the transmittance of sample C3 was 79.6%), while the lowest cumulative frequency (~83.05%) corresponded to the lowest transmittance (the transmittance of sample C5 was 69.5%).

Conclusions According to the ternary phase diagram, the highly transparent silica aerogels were precisely prepared by using the optimal synthesis parameters. The higher initial transmittance of the sols induced a higher transmittance of the aerogels. Furthermore, the smaller the average particle size, the larger the transmittance of silica aerogels could be, which was attributed to the larger cumulative frequency of particle size smaller than 57 nm due to the suppression of Mie scattering opaque effect. Besides, the higher pore size meant the lower aerogel transmittance, which was caused by the stronger light scattering effect. In a word, the highly transparent silica aerogel with transmittance (~80.3% at 550 nm) at a specific thickness (~10 mm) was successfully fabricated by the sol-gel method in the single-phase region, which would be satisfied with practical application requirements in Cherenkov radiation detector.

Keywords silica aerogel; phase transformation control; particle size; transmittance