

# 可加工 SiO<sub>2</sub> 气凝胶 及其惯性约束聚变靶微柱制备

任洪波, 万小波, 张林, 袁光辉, 修鹏, 张勇

(中国工程物理研究院 激光聚变研究中心, 四川 绵阳 621900)

**摘要:**以正硅酸乙酯 (TEOS) 为前驱体, 采用酸碱两步催化法制备 SiO<sub>2</sub> 醇凝胶。醇凝胶分别经 TEOS 母液、六甲基二硅胺烷 (HMDSA) 处理后, 采用 CO<sub>2</sub> 超临界干燥法制备出密度在 30~100 mg/cm<sup>3</sup> 的 SiO<sub>2</sub> 气凝胶。用傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 对疏水性 SiO<sub>2</sub> 气凝胶进行了表征, 并用扫描电镜图研究了气凝胶改性前后的微观网络结构。改性后的气凝胶微观骨架变大, 部分细小的网络结构消失。改性后的气凝胶在潮湿环境中具有极好的尺寸稳定性和疏水性能。用精密车床加工出了满足惯性约束聚变物理试验要求的 ICF 靶微柱。

**关键词:** 惯性约束聚变; 二氧化硅; 气凝胶; 微柱

中图分类号: O648.1

文献标识码: A

文章编号: 1000-6931(2007)05-0633-04

## Fabrication of Silica Aerogel Micro-cylinder for Inertial Confinement Fusion Target

REN Hong-bo, WAN Xiao-bo, ZHANG Lin, YUAN Guang-hui, XIU Peng, ZHANG Yong

(Research Center of Laser Fusion, Chinese Academy of Engineering Physics,

P. O. Box 919-987, Mianyang 621900, China)

**Abstract:** The silica alco-gel was obtained by the 2-step acid-base catalyzed TEOS. Aging in a solution of tetraethoxysilane and trimethylating Si-OH groups increases the strength and stiffness of the wet gel due to the hexanethyldisilazane (HMDSA) on the surface of silica matrix. The modified silica aerogels were obtained by CO<sub>2</sub> supercritical drying method. The bulk density of aerogels is in the range of 30-100 mg/cm<sup>3</sup>. FTIR and some other methods were used to investigate the structure and hydrophobic properties. The results show that the aerogel possesses perfect size-stability and hydrophobic properties. The aerogel micro-cylinder for inertial confinement fusion targets were manufactured by lathe machine.

**Key words:** inertial confinement fusion; silica; aerogel; micro-cylinder

气凝胶、泡沫等低密度多孔材料在惯性约束核聚变(ICF)中有重要用途。例如,用来吸附液体氘(DT)燃料,用作多壳层靶的填充支撑材料,用于激光-X光转换研究,等离子体相互作用研究,辐射输运试验研究等。气凝胶具有特殊的力学、光学、热学和声学性能,在隔音、绝缘、绝热、催化剂载体等方面具有重要应用价值。美国劳伦斯·利弗莫尔国家实验室(LLNL)早在20世纪80年代已进行过ICF靶 $\text{SiO}_2$ 气凝胶材料的研究,2005年,美国进行了掺锗 $\text{SiO}_2$ 气凝胶的激光-X光转换试验。

$\text{SiO}_2$ 气凝胶在ICF试验中是一种惰性物质,不参与能量转换,因而,在辐射输运试验中是一种理想的填充材料,通过对其进行研究,能够获得输运试验中重要的物理信息。但轻质、易碎的 $\text{SiO}_2$ 气凝胶难以加工。数控车床是加工高精度微小零部件的重要工具,但它要求材料具有足够的机械强度和韧性,否则难以获得高精度的零部件。

采用正硅酸乙酯(TEOS)单体对气凝胶的网络骨架进行增韧改性,再用六甲基二硅氮烷(HMDSA)对表面进行疏水改性,改性处理后的湿凝胶经溶剂交换和 $\text{CO}_2$ 超临界干燥后即可为可加工疏水 $\text{SiO}_2$ 气凝胶。该气凝胶可用精密数控机床加工成ICF靶用气凝胶微柱。

## 1 实验

### 1.1 凝胶制备

将正硅酸乙酯、乙醇、去离子水( $\text{H}_2\text{O}$ )按照一定摩尔比(1:2:2.5)混合均匀,用稀硝酸(0.1 mol/L)调节pH为3~4。将体系升温到75℃回流48 h,得到 $\text{SiO}_2$ 前体溶胶。量取一定体积的前体溶胶,加入等体积的乙醇稀释,随后加入计量的改性硅烷(甲基三乙氧基硅烷、三甲基氯硅烷等),室温(30℃)反应24 h,根据需要调节溶胶体系的体积以控制最终气凝胶密度为所需密度。加入适量稀氨水,调节体系pH值7~8,搅拌约5 min,使体系充分混合,超声振荡15~30 s,除去体系中的气泡,转入模具,约20 min后体系即凝胶。将凝胶在40℃下处理24 h,脱除模具,将其放入含有一定去离子水的乙醇溶液中老化,每20 g湿凝胶用100 mL乙醇处理。将容器密封,放入65℃烘箱中处理

24 h。将处理后的凝胶转入正硅酸乙酯的乙醇溶液中继续处理,随后加入表面改性试剂对表面进行处理。将经过处理的凝胶转入无水丙酮中进行溶剂交换,使凝胶孔洞中充满丙酮。将经充分交换的凝胶转入超临界干燥设备中,以 $\text{CO}_2$ 为干燥介质,采用 $\text{CO}_2$ 超临界干燥流程进行干燥后,即得块状 $\text{SiO}_2$ 气凝胶。 $\text{CO}_2$ 超临界干燥流程中温度-压力-时间关系如图1所示。

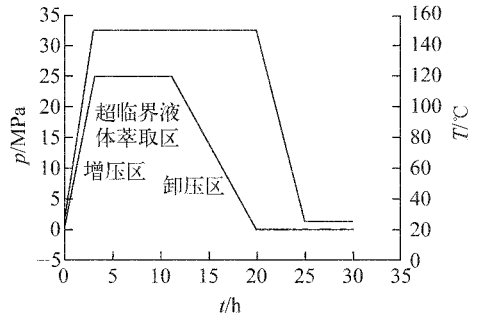


图1  $\text{CO}_2$ 超临界干燥流程中温度-压力-时间关系

Fig. 1 Process of supercritical drying

### 1.2 气凝胶表征

气凝胶密度测量采用称重法。pH值采用Mettler Toledo SevenMulti型pH计测试。气凝胶微观分析在剑桥S360型扫描电子显微镜上进行。用Nicolet 800 FTIR谱仪测试 $\text{SiO}_2$ 气凝胶疏水改性前后的红外光谱图。气凝胶等温吸附数据在NOVA autosorb型自动吸附仪上测试获取。应力-应变曲线在Lloyd Instrument产TCD200-SSDGGS微拉力试验机上获取。

以溶胶达到预定pH值时体系倾斜60°不流动时的时间段为凝胶化时间。

## 2 结果与讨论

### 2.1 凝胶疏水处理前后的红外光谱

图2为 $\text{SiO}_2$ (SA)、改性 $\text{SiO}_2$ (HA)气凝胶的红外光谱。SA气凝胶红外光谱在1080、799、461  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰分别代表Si-O-Si的反对称伸缩振动、对称伸缩振动以及弯曲振动,在2980  $\text{cm}^{-1}$ 处出现的小峰代表 $\text{Si-OC}_2\text{H}_5$ ,在3446  $\text{cm}^{-1}$ 附近出现的宽峰代表反对称OH伸缩振动,在1636  $\text{cm}^{-1}$ 附近出现的峰为H-OH的弯曲振动,在959  $\text{cm}^{-1}$ 附近出现的峰归于Si-OH的伸缩振动。综合分析表明,未经处理

的 SiO<sub>2</sub> 气凝胶中存在大量羟基和水分,在潮气环境中,气凝胶的亲水表面易吸收水分,从而造成气凝胶的坍塌、粉化。从 HA 气凝胶谱线可知 1 636 cm<sup>-1</sup> 处的峰消失,3 446 cm<sup>-1</sup> 附近的宽峰、959 cm<sup>-1</sup> 附近的峰明显减弱,在 843 cm<sup>-1</sup> 附近出现 Si-CH<sub>3</sub> 吸收峰。这说明,改性处理后的 SiO<sub>2</sub> 气凝胶,仍含有少量羟基,但与 TEOS-SiO<sub>2</sub> 相比,其疏水性得到了明显增强,在凝胶骨架表面接上了硅甲基。

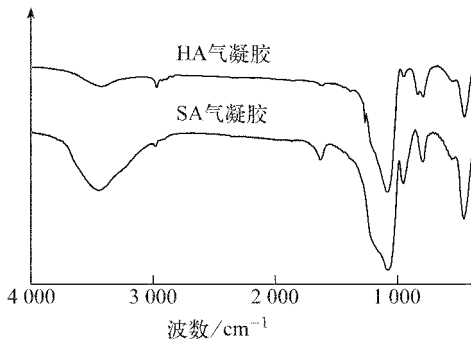


图2 SiO<sub>2</sub> 气凝胶疏水处理前后的红外光谱图  
Fig. 2 FTIR spectra of SiO<sub>2</sub> aerogels

### 2.2 气凝胶密度稳定性

图3为气凝胶在潮湿环境中的密度-时间变化曲线。由该曲线的变化趋势可对气凝胶的密度稳定性进行定量研究。实验观察各种气凝胶样品在相对湿度80%、温度为50℃条件下的密度稳定性。由图3可知,改性气凝胶的密度在整个试验阶段几乎保持恒定,不受外界潮气的影响;未改性气凝胶样品密度在10d后即达到最大值,密度升高近5倍,说明未经改性处理的气凝胶极易吸收空气中的潮气塌缩而使密度增大。这主要是因为经过疏水处理的气凝胶,表面大量

的硅甲基为疏水基团,能够阻止潮气在气凝胶孔洞表面的吸附;且经硅甲基化后的表面呈惰性,在干燥过程中,孔洞收缩时会在两表面间产生排斥力,降低干燥过程中的体积收缩。

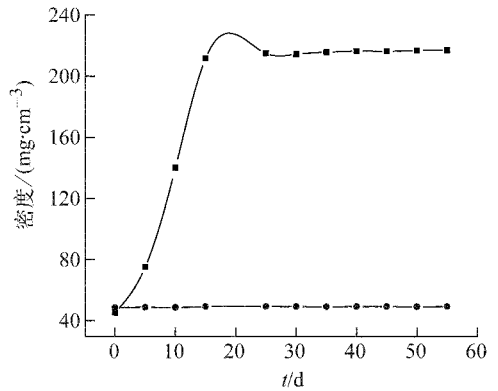


图3 SiO<sub>2</sub> 气凝胶样品密度-时间变化曲线  
Fig. 3 Relativity between density and time of SiO<sub>2</sub> aerogels  
■——未改性样品;●——改性样品

### 2.3 气凝胶疏水处理前后的微观形貌分析

图4是气凝胶疏水处理前后的扫描电镜图谱。从图4a中可清晰地看到,疏水处理前的气凝胶呈网孔状结构,孔隙率极高;从图4b中可以看到,改性后的气凝胶微观结构明显改变,其骨架颗粒明显变大,孔隙率下降,这与BJH数据相吻合。从图谱中可看到,经疏水处理后,气凝胶骨架明显变大,且有大颗粒出现,大部分孔洞结构消失,说明气凝胶的比表面积下降;经疏水处理后的气凝胶由于骨架表面沉积了大量的纳米颗粒,增强了对光的散射,从而使气凝胶透明度下降,变为半透明的乳白色。

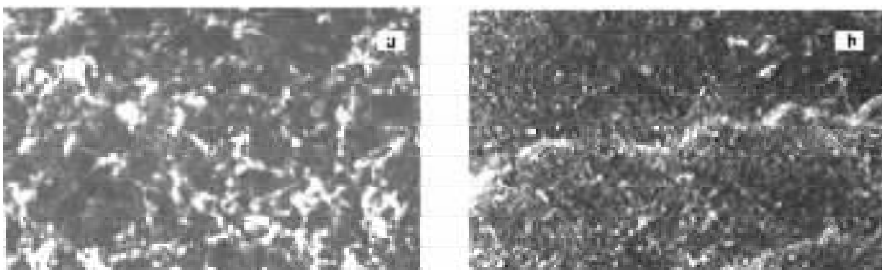


图4 气凝胶疏水处理前后的扫描电镜图谱  
Fig. 4 SEM of aerogels  
a——疏水处理前;b——疏水处理后

## 2.4 气凝胶吸附特性

表 1 中的数据是气凝胶改性前后的等温吸附数据。由表 1 的数据知,当气凝胶的密度相同时,改性气凝胶的比表面积显著低于纯  $\text{SiO}_2$  气凝胶的比表面积,平均孔径也出现相同趋势的变化,而平均粒子大小却出现了相反的变化。这是因为 TEOS 沉积在纳米量级骨架的表面,该沉积作用使小孔消失、大孔变小,同时也使骨架颗粒直径增大。改性有利于气凝胶的颗粒大小趋于均匀,气凝胶的内表面趋于光滑,在减小了气凝胶的比表面积的同时,也减少了气凝胶的吸附中心,使气凝胶对水气的吸附作用下降;同时,表面的硅甲基化也从化学角度增强了表面疏水特性,在物理、化学双重作用下,气凝胶的疏水特性得到了显著提高。

表 1 气凝胶改性前后的微观数据

Table 1 BET data of aerogels

样品	密度/ ( $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-3}$ )	比表面积/ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	平均孔径/ nm	粒子尺寸/ nm
改性前气凝胶	48.85	1 012	18.7	17.2
改性后气凝胶	49.21	859	12.3	28.6

## 2.5 气凝胶的压缩模量

制备具有特定形状和尺寸的气凝胶微柱,需要用数控车床对气凝胶进行精密切削加工。未改性的  $\text{SiO}_2$  气凝胶具有强烈的吸湿性,在大气环境中无法加工;由于气凝胶的脆性,进行车床加工时容易造成碎裂或在微靶件内产生微裂纹,从而使靶件报废。经疏水改性后的气凝胶不吸收大气中的湿气,且具有一定的强度,可直接在大气环境中对气凝胶进行精密切削加工以制备精密尺寸的微靶件。

图 5 为气凝胶的压缩应力-应变曲线。由图 5 可知,改性前,气凝胶的刚度较大,缺乏韧性,在很小的外力作用下即发生脆性断裂,这种特性使气凝胶在进行精密切削加工时易碎裂、加工面粗糙,表面光洁度无法满足实验要求;经改性后的气凝胶刚度变小,韧性增加,在仪器的测试范围之内未出现脆性断裂,精密加工结果

表明,改性气凝胶具有很好的可加工性,能够加工出满足实验要求的微柱。这是因为,TEOS 单体在凝胶孔内的水解过程起到一种胶粘剂的作用,增强了纳米粒子气凝胶骨架强度,起到粘合、增韧的作用,使气凝胶模量较改性前提高,改性后气凝胶的加工性能得到明显改善,能够通过精密车床进行精密加工,制备出具有精密尺寸的和表面光洁度的气凝胶微靶(图 5)。用改性气凝胶制备的微靶已成功应用于相关物理实验,并获得了较好的实验结果。

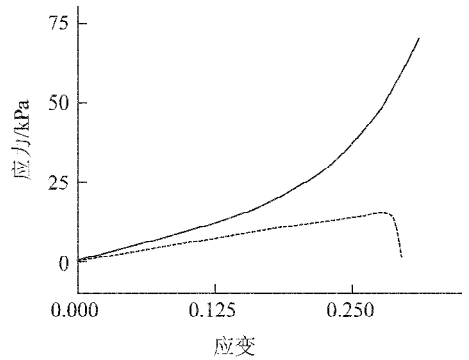


图 5 气凝胶压缩应力-应变曲线

Fig. 5 Stress-strain curve of aerogels

实线——改性后气凝胶;虚线——改性前气凝胶

## 3 结论

以 TEOS 为硅源,采用酸碱两步催化法得到了  $\text{SiO}_2$  湿凝胶。以 TEOS 单体增韧改性, HMDSA 对内表面进行疏水改性,获得了加工性能良好、疏水性能优异的  $\text{SiO}_2$  气凝胶,所得气凝胶密度为  $30 \sim 100 \text{ mg/cm}^3$ 。FT-IR 谱图显示,经 TEOS 和 HMDSA 改性的  $\text{SiO}_2$  气凝胶与未改性的 TEOS 为源的  $\text{SiO}_2$  气凝胶相比,具有较少的硅羟基、较好的疏水性,在潮湿环境中具有很强的生存和保形能力。扫描电镜图谱显示气凝胶具有纳米量级的网络结构。机械性能测试显示,改性气凝胶具有一定的弹性,能够采用数控机床对其进行精密微加工,以制备具有特定形状的气凝胶微靶。