

文章编号: 1001-4322(1999)02-0215-05

低密度 SiO_2 气凝胶的结构与吸附特性研究^{*}

邓忠生, 魏建东, 王 珏, 沈 军, 周 斌, 暴玉萍, 陈玲燕

(同济大学波耳固体物理研究所, 上海 200092)

摘 要 低密度 SiO_2 气凝胶是一种新型纳米多孔材料, 它不仅可作为惯性约束聚变的低温冷冻靶, 还可作为 HTO 蒸汽的吸附剂用于放射性物质的环境监测。用 SEM、TEM、BET、孔径分布等测试方法对低密度 SiO_2 气凝胶的微结构进行了研究; 分别以水和苯作为吸附介质, 用吸附天平对其吸附特性进行了测试, 并用 BET 吸附理论对其吸附结果进行了解释。

关键词: SiO_2 气凝胶; 吸附; BET

中图分类号: O552.5

文献标识码: A

SiO_2 气凝胶是一种新型纳米多孔低密度材料^[1], 它具有纳米结构(孔洞为 1~100nm, 骨架颗粒为 1~20nm)、比表面积大(最高可达 800~1000m²/g)、孔洞率高(80%~99.8%)等特点; 利用它来吸附液体 DT 核燃料作为惯性约束聚变(ICF)的低温冷冻靶, 将有利于节约驱动能, 提高聚变产额^[2]。此外, 还可利用它来吸附 HTO 蒸汽, 解吸后用液闪测量放射性氚。目前所用的吸附 HTO 蒸汽的材料有硅胶和分子筛, 其中硅胶的解吸温度低, 但吸附量及干燥深度不够; 而分子筛的干燥能力强, 但解吸温度高, 解吸时间太长。而 SiO_2 气凝胶由于具有大比表面积等结构特性, 它很有可能成为 HTO 蒸汽的潜在吸附剂。

本文用 SEM、TEM、BET、孔径分布等测试方法, 对低密度 SiO_2 气凝胶的微结构进行了研究, 并分别选用水(极性介质)以及苯(非极性介质)作为吸附介质, 用吸附分析天平研究 SiO_2 气凝胶分别在这两种介质中的吸附特性, 研究了不同密度 SiO_2 气凝胶对其吸附性能的影响, 用 BET 吸附理论^[3]对其吸附特性进行了解释。

1 低密度 SiO_2 气凝胶

1.1 低密度 SiO_2 凝胶的制备

以 TEOS 为硅源, 乙醇为溶剂, HF 为催化剂, 将 TEOS、乙醇、水、HF 按一定比例混合使之反应, 放置一段时间即成凝胶。以 TEOS 为硅源用溶胶-凝胶一步法制备的凝胶密度范围为 50~250kg/m³, 密度为 50kg/m³ 以上的凝胶均采用此法。当凝胶密度小于 50kg/m³ 时, 采用 E40(一种多聚硅氧烷)作为硅源, 乙醇为溶剂, 氨水为催化剂, 并将 E40、乙醇、氨水按一定比例混合使之反应生成凝胶。用该法可制备 5~50kg/m³ 超低密度 SiO_2 气凝胶。

1.2 低密度 SiO_2 凝胶老化

凝胶生成之后, 需将凝胶老化使其网络结构强化。为加速凝胶老化, 可将老化温度调高(实际老化温度为 70℃)。老化后的凝胶即可用于超临界干燥。

1.3 超临界干燥

以乙醇为超临界干燥介质, 将所制得的凝胶放入高压釜内, 加入适量乙醇, 密闭高压釜。升

^{*} 国家自然科学基金、863 基金、启明星后基金、污染控制与资源化研究国家重点实验室基金资助的课题
1998 年 10 月 16 日收到原稿, 1999 年 1 月 4 日收到修改稿。
邓忠生, 男, 1971 年 12 月出生, 讲师, 在职博士生

温至乙醇的超临界点(6.7 MPa, 243 °C)以上, 这时高压釜内的乙醇处于超临界状态。缓慢放气至气压为 0.1 MPa, 自然冷却后便可得到低密度 SiO_2 气凝胶。

2 SiO_2 气凝胶的结构及吸附特性测试与讨论

2.1 结构测试

2.1.1 比表面积测量

用 BET 自动吸附仪(Micrometrics Flow Sorb II 2300) 测量 SiO_2 气凝胶比表面积, 脱气温度 200 °C, 载气: 30% N_2 , 69.8% He 。测量结果见表 1, 其中 1~6 号样品的制备以 TEOS 为硅源, HF 为催化剂; 7~8 号样品的制备以 E40 为硅源, $\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$ 为催化剂。表 1 显示, SiO_2 气凝胶比表面积随密度的增加在密度为 $75\text{kg}/\text{m}^3$ 附近有一最大值, 密度较低或较高时比表面积均降低, 这可解释为当密度较低时, 气凝胶网络较疏松, 孔洞较大, 故比表面积降低; 当密度较高时, 气凝胶网络较致密, 孔洞较细, 因此比表面积也降低。

表 1 不同密度气凝胶样品的比表面积测试

Table 1 The specific surface of silica aerogels

No.	$\rho/\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	$S/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
1	200	377.7
2	150	363.8
3	120	379.5
4	100	377.2
5	75	673.8
6	50	587.7
7	18.6	339.5
8	5.0	197.5

2.1.2 SEM 观测

用扫描电子显微镜(Cambridge S360)观测 SiO_2 气凝胶的网络结构, 放大倍数为 12000 倍。图 1(a) 为超低密度 SiO_2 气凝胶(密度为 $5\text{kg}/\text{m}^3$) 的扫描电镜照片。可见以 E40 为硅源, 以 $\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$ 为催化剂所制备的超低密度 SiO_2 气凝胶的孔洞很大, 其大小在几十~几百 nm 之间, 网络骨架颗粒也较大, 约为几十 nm。正因为其骨架颗粒大, 孔洞也大, 因此它的比表面积较低(BET 测试结果为 $197.5\text{m}^2/\text{g}$)。图 1(b) 为低密度 SiO_2 气凝胶(密度为 $100\text{kg}/\text{m}^3$) 的扫描电镜照片, 由图可见以 TEOS 为硅源, 以 HF 为催化剂所制备的低密度 SiO_2 气凝胶孔洞远小于密度为 $5\text{kg}/\text{m}^3$ 的超低密度 SiO_2 气凝胶, 其大小在几~几十 nm 之间; 此外, 构成低密度 SiO_2 气凝胶网络骨架颗粒也较超低密度 SiO_2 气凝胶要小, 正因为其骨架颗粒较小, 孔洞也较小, 因此它的比表面积较高(BET 测试结果为 $377.2\text{m}^2/\text{g}$)。

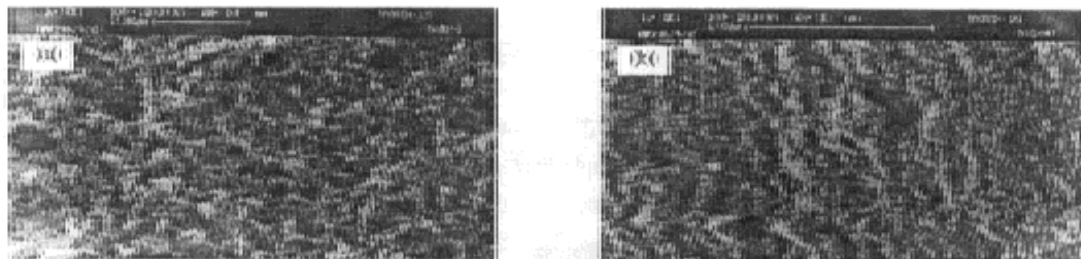


Fig 1 SEM photograph of SiO_2 aerogels ($\times 12000$).

图 1 SiO_2 气凝胶的 SEM 照片。(a) 密度为 $5\text{kg}/\text{m}^3$, (b) 密度为 $100\text{kg}/\text{m}^3$

2.1.3 TEM 观测

高分辨率透射电镜(JEM - 200CX)观测 SiO_2 气凝胶的网络结构,放大倍数为 190000 倍。图 2 为低密度 SiO_2 气凝胶(密度为 $100\text{kg}/\text{m}^3$)的透射电镜照片。由图可见 SiO_2 气凝胶的孔洞大小在 5~30nm 之间,组成网络的胶体颗粒为 5~10nm。

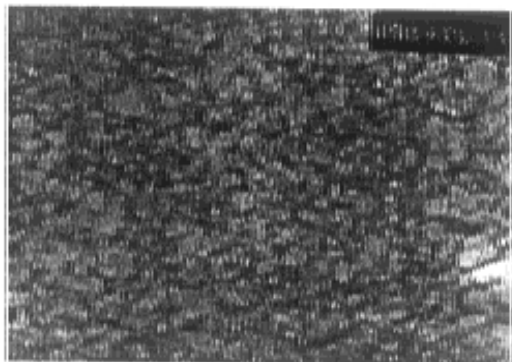


Fig 2 TEM photograph of SiO_2 aerogel ($\times 190000$)

图2 密度为 $100\text{kg}/\text{m}^3$ 的 SiO_2 气凝胶的 TEM 照片

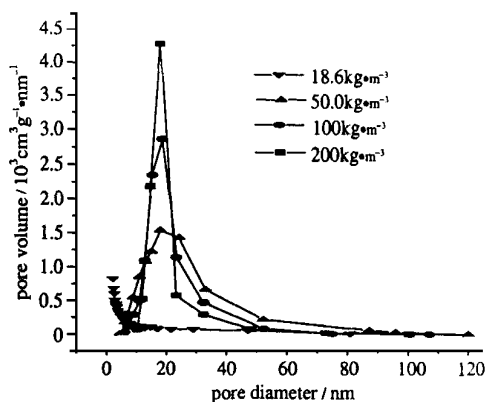


Fig 3 Pore size distribution of SiO_2 aerogels

图3 不同密度 SiO_2 气凝胶的孔径分布

2.1.3 孔径分布测试

用A S A P 2010 型孔径分布仪测试 SiO_2 气凝胶的孔径分布,测试结果见图 3。由图 3 可知,随着 SiO_2 气凝胶密度降低,其孔径分布变宽,峰高变矮,密度在 $50\text{kg}/\text{m}^3$ 以上的 SiO_2 气凝胶最高峰在 20nm 附近;而密度为 $18.6\text{kg}/\text{m}^3$ 的超低密度 SiO_2 气凝胶的孔径较小,为几 nm。结合 SEM 测试结果可知,超低密度 SiO_2 气凝胶的孔径要么很小(几 nm),要么很大(μm 级)。

2.2 SiO_2 气凝胶的吸附特性

分别以极性介质水和非极性介质苯作为吸附介质,用电子吸附天平测试低密度 SiO_2 气凝胶的吸附特性。测试温度为 25 。样品在测试前经 350 真空脱气处理。

2.2.1 水吸附

以水为吸附介质测试不同密度气凝胶的吸附等温线,见图 4。由图 4 可见, SiO_2 气凝胶的吸附等温线基本为两种类型,一种是为斜 S 型,其中以密度为 $50\text{kg}/\text{m}^3$ 的 SiO_2 气凝胶的吸附等温线最为典型;另一种为单调上升型,图 4 中密度为 $18.6\text{kg}/\text{m}^3$ 的 SiO_2 气凝胶的吸附等温线可归为该种类型。这两种类型的吸附等温线显示 SiO_2 气凝胶具有孔径大于 20nm 的孔结构,孔径分布(图 3)、SEM (图 1)图谱均确证了这一点。

由于吸附温度为室温(25),而且吸附和脱附均很快,因此低密度 SiO_2 气凝胶的吸附基本为物理吸附,可用 BET 吸附理论对其进行解释。第一种类型的吸附等温线可大致解释为:前一段为单分子层吸附,水的吸附量随水的蒸汽压升高而增加;当蒸汽压升高到某一数值时,吸附等温线走平,即吸附达到饱和;其后继续增加蒸汽压而吸附量急剧上升可归之于毛细凝聚现象,即水蒸汽在该蒸汽压下在 SiO_2 气凝胶孔洞中凝聚成液态水,从而使吸附量急剧上升。第二种类型的吸附等温线可大致解释为:在蒸汽压较低时,水蒸汽在气凝胶孔洞中进行单分子层吸附的同时,多分子层吸附也以一定的数量进行,由于多层吸附在单层吸附的基础上进行,因此水的吸附量随水的蒸汽压升高而增加较缓。当蒸汽压升高到某一数值时,继续增加蒸汽压而吸附量急剧上升则可由毛细凝聚现象解释。

图 4 还显示了在相同的水蒸汽压力下,水的吸附量 v (重量百分比)与密度有一定关系,即

$V_{p50} > V_{p200} > V_{p100}$, p_0 为 25 °C 时吸附介质的饱和蒸汽压。由 BET 测试结果(表 1)可知其比表面积(S)有以下规律: $S_{p50} > S_{p200} > S_{p100}$ 。由此可见低密度 SiO_2 气凝胶的水吸附量大小与其比表面积大小相一致,即比表面积越大,水吸附量也越大。其中密度为 18.6 kg/m^3 的超低密度 SiO_2 气凝胶的吸附量较大是由于多层吸附以及毛细凝聚现象所造成的。密度为 50.0 kg/m^3 的低密度 SiO_2 气凝胶在 25 °C、水饱和蒸汽压下的饱和吸附量为 16%。

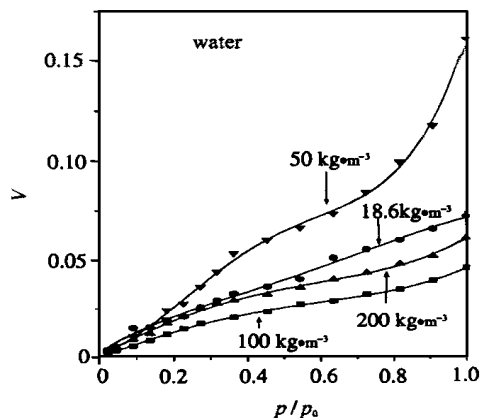


Fig 4 Water adsorption isotherm of SiO_2 aerogels

图 4 SiO_2 气凝胶的水吸附等温线

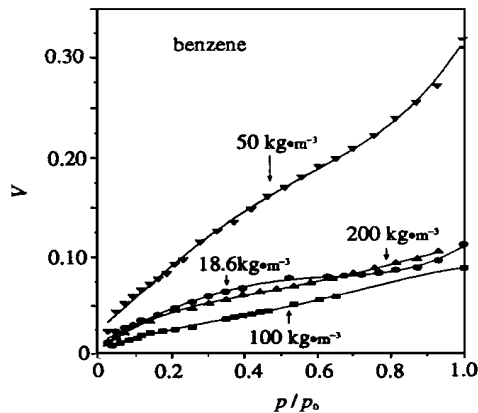


Fig 5 Benzene adsorption isotherm of SiO_2 aerogels

图 5 SiO_2 气凝胶的苯吸附等温线

2.2.2 苯吸附

图 5 为 SiO_2 气凝胶的苯吸附等温线。由图可见, SiO_2 气凝胶的吸附等温线基本与图 4 类似,也可分为两种类型。与图 4 比较,原来吸附等温线为斜 S 型(密度为 50 kg/m^3 的 SiO_2 气凝胶)转为单调上升型;而原来吸附等温线为单调上升型(密度为 18.6 kg/m^3 的 SiO_2 气凝胶)则转为斜 S 型。各气凝胶的苯吸附量与密度关系与图 4 一致。比较图 4、图 5 可知:各气凝胶对苯的吸附量比对水的吸附量要大。密度为 50.0 kg/m^3 的低密度 SiO_2 气凝胶在 25 °C、苯饱和蒸汽压下的饱和吸附量为 32% (重量百分比)。

3 结论

SiO_2 气凝胶是一种纳米多孔材料,其骨架颗粒为 10 nm 左右,其孔径最高峰在 20 nm 附近,并随着密度的降低而峰高变矮,分布变宽。而超低密度 SiO_2 气凝胶的孔径要么很小(几 nm),要么很大(μm 级孔)。 SiO_2 气凝胶的吸附特性为典型的具有中孔结构的多孔材料的物理吸附,吸附和解吸速度都很快。其吸附量的大小与其比表面积大小有关,比表面积大则吸附量也大。密度为 50 kg/m^3 的 SiO_2 气凝胶在 25 °C 水饱和蒸汽压的条件下吸附重量百分比可达 16%,而相应条件下苯的吸附重量百分比可高达 32%。

参考文献

- 1 王 珏 轻质纳米多孔材料—气凝胶 材料导报, 1993, 72: 36
- 2 Norimatsu T, Chen C M, Nakajima K, et al Cryogenic targets and related technologies at LE O saka University. J Vac Sci Tech, 1994, A12(4): 1293
- 3 Gregg S J and Sing K S W. Adsorption, surface area and porosity. London: academic Press, 1982

STRUCTURE AND VAPOR ADSORPTION OF LOW - DENSITY SILICA AEROGELS

DENG Zhong-sheng, WEI Jian-dong, WANG Jue, SHEN Jun, ZHOU Bin, BAO Yu-ping, CHEN Ling-yan
Poh Institute of Solid State Physics, Tongji University, Shanghai, 200092 China

ABSTRACT: Nanoporous material SiO_2 aerogels can not only be used as a low temperature Nuclear Target in ICF but also be used as an adsorbent of HTO vapor. BET, SEM, Pore Size Distribution and TEM techniques were used to characterize the morphology and pore structure of the low-density silica aerogels. Gas adsorption of the low-density silica aerogels was measured for the samples with various densities ($18.6 \sim 200 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$). Measurements were done at various pressure drops with water and benzene. The results of the adsorption isotherms were analyzed with BET multilayer adsorption theory.

KEY WORDS: silica aerogel; adsorption; BET