

研究论文

## 硫酸-水玻璃体系的成胶特点

李 雪, 赵海雷, 李兴旺, 仇卫华, 曲选辉  
(北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083)

**摘要:** 研究了用溶胶凝胶和常压干燥的方法制备  $\text{SiO}_2$  气凝胶粉体时, 硫酸-水玻璃体系的成胶规律, 发现凝胶时间与体系的 pH 值有较大的关系; 在反应物浓度一定的条件下, 凝胶时间  $t$ -pH 曲线成“W”型, 随反应物浓度的降低, 逐渐向“U”型曲线转变; 体系凝胶时间最快点的 pH 值, 在碱性环境中随反应物浓度的减小而降低, 在酸性环境中随反应物浓度的减小而增大; 这与在碱性和酸性环境中所存在的两种成胶机理有直接的关系。甲酰胺的引入不会明显改变硫酸-水玻璃体系的成胶特点, 但明显改善  $\text{SiO}_2$  气凝胶的物理性能。

**关键词:**  $\text{SiO}_2$  气凝胶; 水玻璃; 溶胶凝胶

中图分类号: TB 35

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2007) 02-0501-06

## Characteristics of gelation process of $\text{H}_2\text{SO}_4$ -waterglass system

LI Xue, ZHAO Hailei, LI Xingwang, QIU Weihua, QU Xuanhui

(School of Materials Science and Engineering, University of Science and  
Technology Beijing, Beijing 100083, China)

**Abstract:** The preparation of silica aerogel at ambient pressure from waterglass is a promising method. The gelation process of  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -waterglass system was investigated, and was used to prepare  $\text{SiO}_2$  aerogel powders. The results indicate that the pH value had a strong impact on the gelation time of  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -waterglass system. For the system with constant reactant concentrations, the relationship between gelation time and pH value showed a “W” shape curve, which changed gradually to “U” shape when the reactant concentration decreased continuously. The pH value of the sol system with the shortest gelation time decreased in basic condition ( $\text{pH} \geq 7$ ) and increased in acidic condition ( $\text{pH} < 7$ ) with decreasing reactant concentrations. The two different gelation mechanisms of  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -waterglass system in acidic and basic conditions should be responsible for this variation. Addition of formamide did not change obviously the gelation characteristic of  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -waterglass system, but improved remarkably the physical properties of resultant silica aerogel.

**Key words:** silica aerogel; waterglass; sol-gel

### 引 言

硅石气凝胶是一种新型轻质纳米多孔材料, 它具有密度低、比表面积大、孔隙率高等特点, 它的

特殊结构决定了它具有许多奇异的性能<sup>[1-3]</sup>。因而在电介质材料、吸附材料、催化剂载体、弹性材料、建筑材料、医药材料、隔声材料等方面都有广阔的应用前景<sup>[4-5]</sup>。

2006-01-24 收到初稿, 2006-05-18 收到修改稿。

联系人: 赵海雷。第一作者: 李雪 (1981—), 女, 硕士研究生。

Received date: 2006-01-24.

Corresponding author: ZHAO Hailei. E-mail: hlzhao@mater.ustb.edu.cn

传统的硅石气凝胶一般是通过高温高压超临界干燥制备<sup>[6]</sup>。这种方法工艺复杂,危险性高,不利于大规模生产<sup>[7]</sup>。目前常压合成气凝胶的工艺,虽然已经取得了一定的进展<sup>[8-9]</sup>,但远远没有成熟,因此有必要对常压法合成硅石气凝胶的工艺进行深入研究。本文以廉价的水玻璃为硅源,硫酸为主反应剂,采用溶胶凝胶<sup>[10]</sup>和常压干燥的方法制备硅石气凝胶粉体。对硫酸-水玻璃体系反应成胶特点进行了研究,并根据体系的反应特性,对硫酸与水玻璃的成胶机理进行了探讨。

## 1 实验部分

将硫酸溶液与水玻璃 (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, 模数 3.3) 溶液 [或 30% (质量) 甲酰胺和水玻璃按摩尔比 2 : 1 均匀混合的溶液] 混合,当 pH 值达到工艺参数要求时停止,将混合溶液陈放直至成胶,并老化一定时间。然后经洗涤过滤后,置于自然条件下常压干燥。

气凝胶粉体的密度采用振实密度来衡量。筛分粉体,取 240~280 目 (56~61 μm) 之间的颗粒进行密度测量。对粉体振实 100 次后,采用精确量筒测量振实体积,用电子天平称量重量 (精确到 0.001 g),计算振实密度,取 3 次测量的平均值。用扫描电镜 (Cambridge s-250mk2) 观察气凝胶的结构特征。本实验采用圆筒法测量气凝胶粉体的热导率。

## 2 实验结果与讨论

凝胶速度越慢,反应物粒子间接触的几率就越大,反应进行得就越完全,这样形成的凝胶骨架结构均匀、强度大,干燥时抵抗收缩的能力强,形成气凝胶的气孔率高。但凝胶时间过长,不利于工艺过程的实现。因此研究凝胶时间随工艺参数的变化以及凝胶时间与气凝胶结构之间的关系,将会加速常压干燥制备 SiO<sub>2</sub> 气凝胶的实用化进程。

### 2.1 体系 pH 值与溶胶凝胶时间关系

SiO<sub>2</sub> 溶胶的胶凝速度受很多因素的影响,其中最重要的就是溶胶体系的 pH 值。固定硫酸浓度为 1.0 mol · L<sup>-1</sup>,水玻璃浓度为 30% (质量),对反应体系不同 pH 值下的凝胶时间进行了测定,实验结果如图 1 所示。SiO<sub>2</sub> 溶胶凝胶时间随 pH 值变化规律为“W”型曲线。曲线上有两个凝胶时间最短点,分别对应 pH 值 3.5 和 11.5 点,在这两点

的凝胶时间不足 1 分钟。pH 值大于 11.5 或小于 3.5 时,凝胶时间急剧增加。而 pH 值在 3.5 和 11.5 之间时,凝胶时间变化得相对较为缓慢。

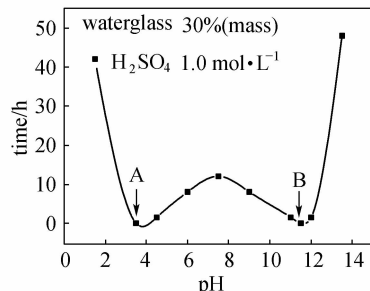
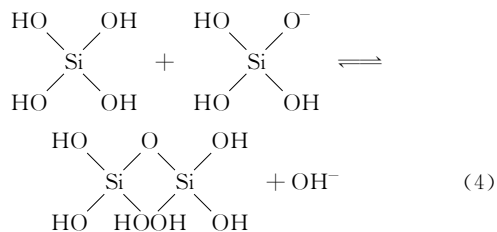


图 1 pH 值与凝胶时间的关系曲线

Fig. 1 Relation between gelation time and pH value

硫酸/水玻璃反应体系中, pH 值与溶胶凝胶时间曲线之所以为“W”型,这要从硫酸与水玻璃反应成胶机理来考虑。通常水玻璃溶液中不存在简单的偏硅酸根离子 SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>,硅酸钠的实际结构式为 Na<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) 和 Na(H<sub>3</sub>SiO<sub>4</sub>),因此在溶液内的离子只有 H<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 和 H<sub>3</sub>SiO<sub>4</sub><sup>-</sup>,二者在溶液中随着硫酸的加入,逐步与 H<sup>+</sup> 结合,如反应式 (1) ~ 式 (3) 所示。在碱性溶液和近中性溶液中,原硅酸 (H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>) 和负一价的原硅酸离子 (H<sub>3</sub>SiO<sub>4</sub><sup>-</sup>) 间进行氧联反应,生成硅酸二聚体,如反应式 (4) 所示。



二聚体可进一步与 H<sub>3</sub>SiO<sub>4</sub><sup>-</sup> 作用生成三聚体、四聚体等多硅酸,在形成多硅酸时, Si—O—Si 链也可以在链的中部形成,这样可得到支链多硅酸。多硅酸进一步聚合便形成胶态二氧化硅质点。图 2 展示了由硅酸聚合成胶态二氧化硅颗粒的聚合作用。

在酸性溶液中,硅酸分子的配位数为 6,此时硅酸分子和正一价硅酸离子进行羟联反应,形成双硅酸,由双硅酸、三硅酸……多硅酸一直聚合下去便形成了硅溶胶,直至形成硅凝胶。硅溶胶在凝胶过程中,粒子进一步长大,当溶胶中 SiO<sub>2</sub> 粒子的

含量超过一定量时，这些初级粒子相互凝结形成开放而连续的凝胶网络结构，在此凝胶中粒子可以断续缩合形成 Si-O-Si 键，使体系具有一定的刚性。由以上说明可知，在碱性溶液中，利于反应 (4) 的发生，当碱性溶液中的 pH 值恰好最利于反应 (4) 发生时，凝胶时间会大大缩短，当碱性体系的 pH 值不在该点时，反应变慢，溶胶的凝胶时间就会相应变长。同样，在酸性条件下，利于反应式 (5) 的发生，当体系的 pH 值最利于反应式 (5) 发生时，凝胶时间也会大大缩短。因此，硫酸/水玻璃体系的 pH 值与凝胶时间  $t$  之间的变化曲线有两个最低点，为“W”型曲线。

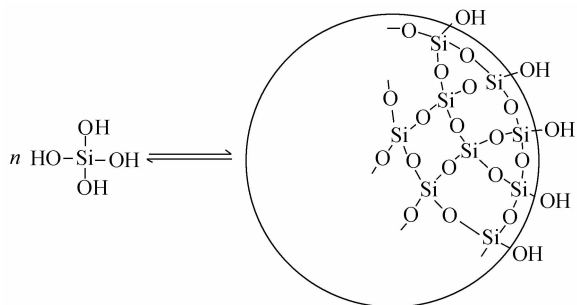
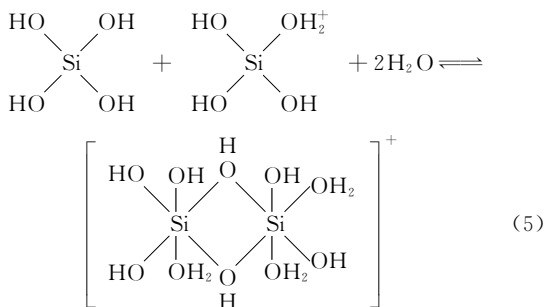


图 2 胶态 SiO<sub>2</sub> 颗粒的形成示意图

Fig. 2 Model for formation of silica gel particle



### 2.2 反应物浓度对 pH-t 曲线的影响

体系的凝胶时间还与反应物的浓度有关，反应物的浓度是通过影响体系 pH 值来影响凝胶时间的，图 1、图 3 和图 4 分别为不同的硫酸浓度和水玻璃浓度体系下的凝胶 pH-t 曲线。由图 1 和图 3 可以看出，随着浓度的变稀，溶胶体系的两个凝胶时间最短的 pH 点间的距离在变小，由 3.5 和 11.5 两点，变为 5 和 10 两点。当反应物浓度减小到一定程度时，凝胶时间 pH-t 值曲线上便只有一个最低点了，如图 4 所示。

从图 1、图 3 和图 4 中还可以看出，随反应物浓度降低，不只是成胶 pH 值发生变化，就是同在凝胶最快的 pH 点的凝胶时间也不相同，反应物浓

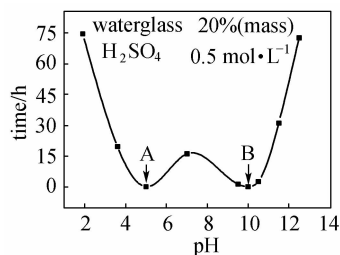


图 3 凝胶时间与体系 pH 值关系曲线

Fig. 3 Relation between gelation time and pH value

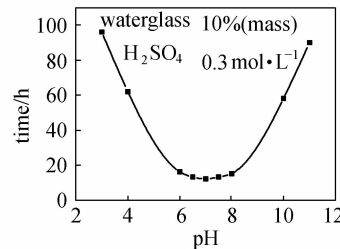


图 4 凝胶时间与体系 pH 值关系曲线

Fig. 4 Relation between gelation time and pH value

度越低，其凝胶时间越长。这是由于反应物浓度降低，凝胶反应过程的中间粒子浓度也随之降低，因此反应速度变慢，凝胶时间变长。

#### 2.2.1 硫酸浓度对体系凝胶最快点 pH 的影响

为了进一步弄清反应物浓度与溶胶体系凝胶时间的关系，作者研究了凝胶最快点的 pH 值与硫酸浓度的关系。图 5 为不同浓度的硫酸加入到 25% (质量) 的水玻璃溶液 (碱性条件下反应) 中，体系凝胶最快点的 pH 值与硫酸浓度的关系曲线 (pH 值大于 7 时，取碱性条件下对应的凝胶最快点，如图 1 和图 3 中 B 点；pH 值小于 7 时，取酸性条件下对应的凝胶最快点，如图 1 和图 3 中 A 点)。结果表明，凝胶最快点的 pH 值随硫酸浓度的减小而降低，直至接近中性，即 pH=7，进一步的测试表明，当硫酸浓度减小到一定值后，体系凝胶最快点的 pH 值减小到 7 后便不会再随硫酸浓度减小而减小。图 6 是将 25% (质量) 的水玻璃加入到不同浓度硫酸中 (酸性条件下反应)，体系凝胶最快点的 pH 值与硫酸浓度的关系曲线。得到的结果几乎与图 5 相反，即随着硫酸浓度减小、pH 值增大，其终点也对应 pH 值为 7 的点。

2.2.2 水玻璃浓度对体系凝胶最快点对应的 pH 值的影响 图 7 和图 8 是在硫酸浓度固定为 1 mol · L<sup>-1</sup> 的条件下，水玻璃浓度与凝胶最快点对应的 pH 值的关系曲线，由图可知，水玻璃浓度对凝胶最快点对应的 pH 值的影响与硫酸浓度的影响

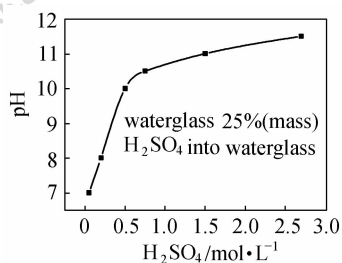


图 5 凝胶最快点的 pH 值与硫酸浓度的关系曲线 ( $\text{pH} \geq 7$ )

Fig. 5  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentration dependence of pH value with the shortest gelation time ( $\text{pH} \geq 7$ )

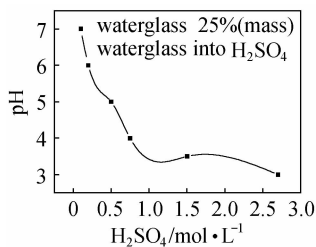


图 6 凝胶最快点的 pH 值与硫酸浓度的关系曲线 ( $\text{pH} < 7$ )

Fig. 6  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentration dependence of pH value with shortest gelation time ( $\text{pH} < 7$ )

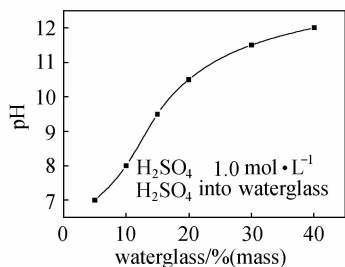


图 7 凝胶最快点的 pH 值与水玻璃浓度的关系曲线 ( $\text{pH} \geq 7$ )

Fig. 7 Waterglass concentration dependence of pH value with shortest gelation time ( $\text{pH} \geq 7$ )

规律几乎相同。硫酸加入水玻璃时，pH 随水玻璃浓度减小而降低；而水玻璃加入硫酸时，体系凝胶最快点对应的 pH 值随水玻璃的浓度减小而增加，体系最终的凝胶最快点对应的 pH 值也为 7。

硫酸和水玻璃浓度对体系凝胶最快点对应的 pH 值之所以有这样的影响，可以用前面提到的硫酸/水玻璃体系的成胶机理来解释。硫酸缓慢加入水玻璃，体系的 pH 值处于碱性条件，易于发生碱性条件反应，如反应物中任何一种浓度降低，体系的 pH 值都会减小，使反应凝胶最快点对应的 pH 值降低。同样，水玻璃加入硫酸，体系始终处于酸

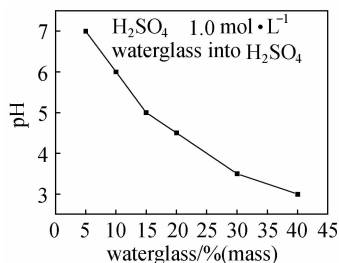


图 8 凝胶最快点的 pH 值与水玻璃浓度的关系曲线 ( $\text{pH} < 7$ )

Fig. 8 Waterglass concentration dependence of pH value with shortest gelation time ( $\text{pH} < 7$ )

性条件，易于酸性机理反应的发生，随反应物中任何一种浓度的降低，体系的 pH 值都会增大，反应凝胶最快点对应的 pH 值升高。当反应物浓度低到一定程度时，两种凝胶体系中 pH 值都达到 7，这与图 4 结果一致。

### 2.3 甲酰胺对硫酸/水玻璃体系制备硅石气凝胶的影响

在硅石气凝胶制备过程中，开裂和收缩问题一直困扰着人们。而一些干燥控制化学添加剂（以下简称 DCCA）的引入，可以减小干燥过程中的毛细管力，控制收缩<sup>[11-12]</sup>，提高气凝胶的性能。本文研究了有甲酰胺干燥控制化学添加剂存在的条件下，硫酸/水玻璃体系的成胶特点。

图 9 为引入甲酰胺后，体系凝胶时间随 pH 值的变化曲线。未加硫酸时，凝胶时间长达十几个小时，随着硫酸 ( $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 的加入，凝胶时间先减小后增加，凝胶最快点对应的 pH 值为 5。浓度为 25%（质量）的水玻璃，在水玻璃和甲酰胺的混合溶液中，水玻璃的浓度变为 18%（质量）。由图 8，可以看出，18%（质量）的水玻璃对应的凝胶最快点的 pH 值为 4.7，与图 9 的结果很接近。这说明 DCCA 甲酰胺的引入，并未影响反应物的浓度与凝胶最快点对应的 pH 值的关系。对加入甲酰胺后制得的气凝胶进行了测试。气凝胶的振实密度及孔隙率曲线和热导率曲线，分别如图 10 和图 11 所示。

pH 值为 14 时气凝胶的振实密度最小 ( $0.122 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )、孔隙率最高 (95.4%)，热导率最小 [ $0.0317 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$ ]。这主要是因为 pH 值较高时，凝胶化时间过长，所形成的凝胶网络较疏松，稳定性差；随着硫酸增加，当 pH 值降低至 14 时，凝胶形成良好的网络结构、均匀的气孔，

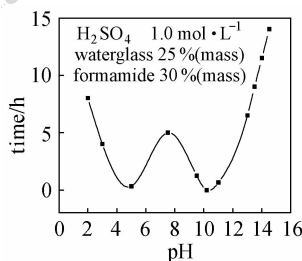


图9 引入甲酰胺后体系凝胶时间随 pH 值的变化曲线

Fig.9 Relation between pH value and gelation time of aerogel dried from solution containing formamide

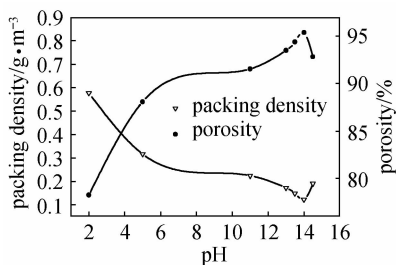


图10 气凝胶的振实密度及孔隙率随 pH 值的变化曲线

Fig.10 Relationship of packing density and porosity of aerogel samples with pH value

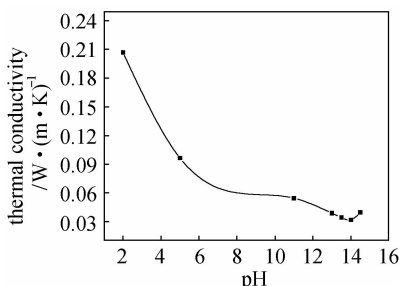


图11 气凝胶的热导率随 pH 值的变化曲线

Fig.11 Relationship between thermal conductivity of aerogel samples and pH value

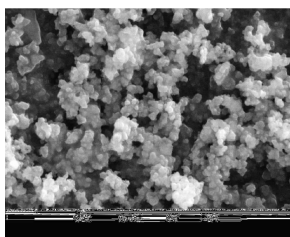


图12 引入甲酰胺后硅石气凝胶的 SEM 形貌  
Fig.12 SEM micrograph of silica aerogel derived from solution with formamide

振实密度达到最小值，导热性能最好；pH 值继续增大时，凝胶化时间剧烈减短，凝胶结构不均匀，干燥易产生较大收缩，密度上升。由前面的结果可知，在较强的酸性条件下，凝胶时间也较长，但合成气凝胶的密度却较大。这可能是由不同酸碱条件下  $\text{SiO}_2$  溶胶的成胶机理所引起的。由式 (4) 和式 (5) 可知，酸性条件下更易形成结构致密的  $\text{SiO}_2$  胶团，因而所得凝胶密度上升。

对图 10 中密度最低的 pH 值条件下制备的  $\text{SiO}_2$  气凝胶粉体进行 SEM 观察。同时与该条件下不含甲酰胺时制备的  $\text{SiO}_2$  气凝胶相对比，结果发现，甲酰胺存在时制备的气凝胶颗粒细小、均匀、疏松 (图 12)；而无甲酰胺时制备样品有明显的大块致密结构，说明甲酰胺的存在有利于结构的均匀化。甲酰胺作为干燥控制化学添加剂，在成胶过程中，一方面可以使孔均匀化；另一方面可以扩大孔的尺寸，使干燥时毛细管力均匀、弱化，从而提高气凝胶的气孔率，降低密度<sup>[13]</sup>。而相同条件下，制备的不含甲酰胺的气凝胶密度较大 ( $0.386 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )。

### 3 结 论

(1) 硫酸-水玻璃体系中，在其他条件不变的情况下，凝胶时间与 pH 值之间的关系为“W”型曲线，随反应物浓度的降低该两点逐渐靠近，最终变为一点，曲线成为“U”型曲线；

(2) 体系凝胶最快点的 pH 值，在碱性环境中随反应物浓度减小而降低，而在酸性环境中随反应物浓度减小而增大。

(3) 甲酰胺的引入不会明显影响  $\text{SiO}_2$  溶胶的成胶特点，但明显改善  $\text{SiO}_2$  粉体的性能：pH 值为 14 时，制得的  $\text{SiO}_2$  气凝胶粉体的密度仅为  $0.122 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ，热导率低于  $0.0317 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$ 。

### References

- [1] Kocon L, Despetis F, Phalippou J. Ultralow density silica aerogels by alcohol supercritical drying. *J. Non-Cryst. Solids*, 1998, **225**: 96-100
- [2] Buzykaev A R, Danilyuk A F, Ganzhur S F, Kravchenko E A, Onuchin A P. Measurement of optical parameters of aerogel. *Nuclear Instrum. Methods Phys. Res. A*, 1999, **433**: 396-400
- [3] Fricke J, Tillotson T. Aerogels: production,

- characterization and applications. *Thin Solid Films*, 1997, **297**: 212-223
- [4] Schmidt M, Schwertfeger F. Applications for silica aerogel products. *J. Non-Cryst. Solids*, 1998, **225**: 364-368
- [5] Schwertfeger F, Frank D, Schmidt M. Hydrophobic waterglass based aerogel without solvent exchange or supercritical drying. *J. Non-Cryst. Solids*, 1998, **225**: 24-29.
- [6] Wagh P B, Ingale S V. Comparison of some physicochemical properties of hydrophilic and hydrophobic silica aerogels. *Ceramics International*, 2002, **28**: 43-50
- [7] Douglas M, Smith A, Ulrick B. Aerogel-based thermal insulation. *J. Non-Cryst. Solids*, 1998, **225** (7): 254-259
- [8] Sai S, Prakash C, Jeffrey B, Hurd A. Silica aerogel films at ambient pressure. *J. Non-Cryst. Solids*, 2002, **190**: 264-275
- [9] Valerie D L, Thomas M H, Dale C T. Processing of low-density silica gel by critical point drying or ambient pressure drying. *J. Non-Cryst. Solids*, 2001, **283**: 11-17
- [10] Li Wencui (李文翠), Guo Shucui (郭树才). Application of sol-gel technology to synthesis of nano-sized material. *Chemical Industry and Engineering Progress* (化工进展), 2001, **2**: 34-36
- [11] Lenza F R, Vasconcelos L W. Study of the influence of some DCCAs on the structure of sol-gel silica membranes. *J. Non-Cryst. Solids*, 2003, **330**: 216-225
- [12] Shen Weiming (沈伟铭). The influence of formamide on the tetraethoxysilane hydrolysis. *Journal of Anhui University: Natural Science Edition* (安徽大学学报: 自然科学版), 2002, **26** (3): 84-88
- [13] Gan Lihua (甘礼华), Zhang Yuxing (张宇星), Chen Longwu (陈龙武), Ge qi (葛奇). Application of drying control chemical additives in preparation for silica aerogels. *Journal of Tongji University* (同济大学学报), 2003, **31** (9): 1131-1134