

文章编号: 1001-4322(2010)05-1035-04

共水解法制备 $\text{GeO}_2/\text{SiO}_2$ 复合气凝胶初步研究*

任洪波, 毕于铁, 秦元成, 尚承伟, 张 林

(中国工程物理研究院 激光聚变研究中心, 四川 绵阳 621900)

摘 要: 采用先共水解正硅酸乙酯和乙醇锗混合溶液、后以胺类化合物作为凝胶催化剂的方法制备了 $\text{GeO}_2/\text{SiO}_2$ 复合氧化物湿凝胶, 再将湿凝胶经超临界流体干燥获得了相应的复合氧化物气凝胶。对气凝胶的场发射扫描电镜和高分辨透射电镜分析表明, 气凝胶为存在致密纳米团簇的网络结构。电子能谱分析表明, 致密的纳米颗粒由富含 GeO_2 的溶胶颗粒堆积而成, 网络结构则主要以 SiO_2 为主, 这说明在“一锅法”制备复合气凝胶的过程中, GeO_2 将优先形成 nm 量级的颗粒而掺杂到 SiO_2 气凝胶网络中。

关键词: 复合气凝胶; 惯性约束聚变; 背光靶; 橄榄形纳米团簇

中图分类号: TL69

文献标志码: A doi: 10.3788/HPLPB20102205.1035

气凝胶是一类由 nm 量级骨架颗粒和孔洞结构、3 维网络结构所构成的低密度凝聚态材料^[1-2], 除在高效催化剂载体、超级绝热材料及吸附材料等方面具有广泛的用途外, 还在高能物理、太空尘埃的捕集以及惯性约束聚变(ICF)靶材料等方面具有重要的应用价值^[3-5]。气凝胶作为一种具有高效吸附特性的低密度多孔材料, 通常在 ICF 靶中用作燃料吸附介质、烧蚀层、支撑材料及填充材料等。另一方面, 气凝胶是一种具有 3 维结构的纳米材料, 拥有一些和体材料完全不同的特性, 如较高的激光-X 光转化率, 如果气凝胶中含有能实现激光-X 光转化的元素, 这种性质通常用来实现背光照相, 满足 ICF 诊断实验的要求^[6-7]。

目前, 在 ICF 实验中使用到的背光材料主要是 Ti 膜或 TiO_2 气凝胶。近来发现 Sn, Zn, Ge 等能在激光的辐照下发射出特定能量的 X 光, 使之成为值得关注的研究方向^[6,8]。2005 年, 美国在 Omega 升级装置上成功进行了基于 $\text{GeO}_2/\text{SiO}_2$ 复合气凝胶的 ICF 实验, 引起相关学者的广泛关注^[9]。另外, $\text{GeO}_2/\text{SiO}_2$ 复合材料由于其在光学玻璃、光纤上的特殊用途而备受重视^[10-11]。但关于 $\text{GeO}_2/\text{SiO}_2$ 复合气凝胶的报道则较少。沈军等人曾采用“广义两步法”制备了 $\text{GeO}_2/\text{SiO}_2$ 复合气凝胶, 通过这种方法能够得到具有较高掺杂量和较好成型性的复合气凝胶, 但是工艺过程较复杂, 所用合成时间较长^[12]。本文在综合考虑乙醇锗(TEOG)和正硅酸乙酯(TEOS)二者反应特性的基础之上, 采用共水解二者混合物的方式获得复合溶胶, 复合溶胶在催化剂的作用下形成相应的湿凝胶, 最后通过超临界干燥工艺得到具有良好成型性和较低密度的复合气凝胶。

1 实 验

1.1 试剂

四乙氧基锗($\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, Aldrich, 纯度 98% 以上, TEOG)、正硅酸乙酯($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, 天津科密欧, 分析纯, TEOS)、乙醇、丙酮、硝酸、氨水等均购自成都市联合化工试剂研究所。包括高纯 CO_2 等在内的所有试剂未经精制, 直接使用。

1.2 复合气凝胶的制备

先将 TEOS、乙醇等混合均匀, 在冰水浴中剧烈搅拌的同时加入计算量的 TEOG, 然后加入亚化学计量的水使混合物(TEOS 与 TEOG 总量和水的物质的量之比为 1:1~1:3)水解反应 20 min, 然后加入乙醇和剩余的水量(总水量控制为反应前驱体总量的 12~20 倍)调节体积。剧烈搅拌混合均匀后, 加入适量的胺类化合物作为凝胶催化剂, 使体系凝胶。通过对胺类用量的控制, 可将凝胶时间控制在 10 min~24 h。湿凝胶经乙醇、丙酮先后交换后转入 CO_2 超临界干燥仪中进行干燥, 最后得到的白色轻质固体即为 $\text{GeO}_2/\text{SiO}_2$ 复合气凝胶。

1.3 气凝胶表征

气凝胶样品的微观分析分别在 FEI Sirion 200 型场发射扫描电子显微镜(FESEM), JEOL 2010EX 型透射

* 收稿日期: 2009-02-10; 修订日期: 2009-07-07

基金项目: 国家高技术发展计划项目; 高温高密度等离子体国家重点实验室基金项目(9140C6806020609)

作者简介: 任洪波(1980—), 男, 博士研究生, 主要研究方向: 功能材料; ren_hongbo@263.net。

通信作者: 张 林, 男, 博士生导师; zhlmly@sina.com。

电子显微镜(TEM)上进行;气凝胶等温吸附数据在 Qudrosorb SI 四站全自动吸附仪上进行测试;气凝胶的密度采用称重法获得。

2 结果与讨论

2.1 复合气凝胶微观形貌分析

图 1 是气凝胶样品典型的 FESEM 图谱。由图 1 可知, SiO_2 气凝胶是由大量纳米颗粒堆积而成的 3 维网络结构所形成的一种低密度材料,复合气凝胶基本保持了 SiO_2 气凝胶的网络结构,但在网络结构中出现了尺寸在 100~150 nm 的橄榄形团簇结构。由图可明显看出,橄榄形的团簇结构是由尺寸和 SiO_2 骨架粒子尺寸接近的溶胶颗粒所堆积而成的致密结构,且不存在明显的网络结构,表明在溶胶-凝胶反应过程中,这部分团簇结构的缩聚反应速度远远小于其水解速度,纳米粒子来不及缩聚形成网络结构而团聚析出;由于 TEOS 的水解速度要远小于 TEOG 的水解速度,这部分团簇物质主要应由 TEOG 的水解产物 GeO_2 构成。另一方面,由于 TEOS 具有合适的水解-缩聚速度,通过对反应体系进行适当的调控,可实现凝胶化过程的人为控制。

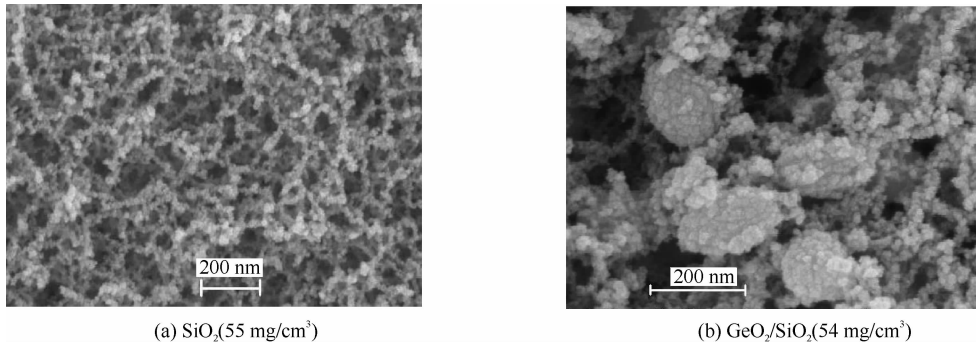


Fig. 1 FESEM micrographs of aerogel samples

图 1 气凝胶样品的场发射扫描电镜图谱

为进一步确认团簇状结构和网络结构的准确的成分信息,采用 TEM 分析了气凝胶的形貌,并采用电子能谱(EDS)分析了其元素组成。图 2 是气凝胶样品的 TEM 电镜图谱,由图可知,在材料中存在橄榄形的黑色颗粒,且颗粒整体在网络结构中分散较为均匀。其中浅色的网络结构是以 SiO_2 为主的气凝胶网络,而致密的颗粒结构则是以 GeO_2 为主的团簇。通过对橄榄形团簇颗粒的 EDS 分析(见图 3,其中的 Cu 元素来自于 TEM 测试时使用的铜基微栅膜),表明该团簇主要为 GeO_2 ,同时存在少量的 SiO_2 成分,该 SiO_2 成分可能是橄榄形粒子表面包覆的 SiO_2 气凝胶网状结构,也可能是橄榄形团簇内部所包含的 SiO_2 成分。对网络状物质的能谱分析表明,在网络状结构中存在少量的 Ge。这说明通过共水解法制备 GeO_2 气凝胶虽然能有效防止 GeO_2 沉淀的生成,但仍然存在 GeO_2 的团簇结构,该团簇结构的存在,破坏了 SiO_2 气凝胶网络结构的微观均匀性,改变了其孔洞结构,增强了散射,使得复合气凝胶为白色的不透明物质。

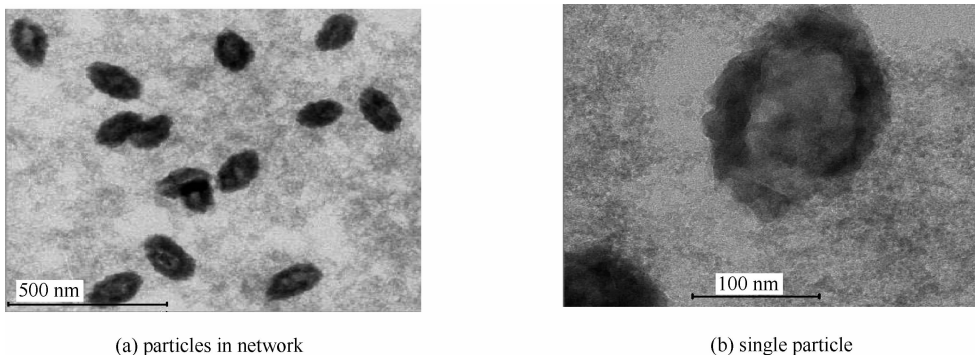


Fig. 2 TEM micrographs of composite aerogel sample(54 mg/cm³)

图 2 复合气凝胶的透射电镜图谱(气凝胶密度 54 mg/cm³)

2.2 复合气凝胶的 N_2 吸附特性

图 4 为 SiO_2 气凝胶与 $\text{GeO}_2/\text{SiO}_2$ 复合气凝胶的等温吸附回线,由图可知,相同密度的气凝胶具有不同的吸附特性。BET(Brunauer-Emmett-Teller)分析表明纯 SiO_2 气凝胶的比表面积为 $1\,652.11\text{ m}^2/\text{g}$,而与之相对

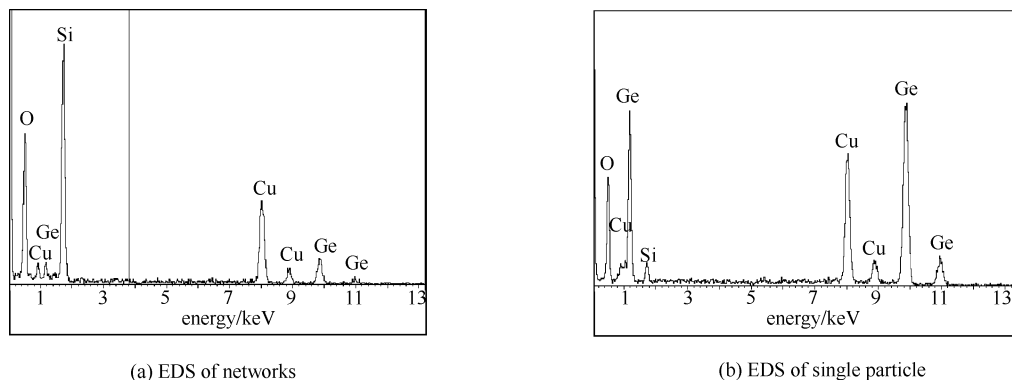


Fig. 3 EDS of composite aerogel derived from TEM mode

图 3 气凝胶样品 EDS 谱图

应的 GeO₂/SiO₂ 复合气凝胶的比表面积则只有 467.17 m²/g; 相应的 BJH(Barrett-Joyner-Halenda) 平均孔径分别为 13.83 nm 与 13.85 nm; 总孔体积分别为 5.713 cm³/g 和 1.672 cm³/g。这表明 GeO₂ 组分的引入, 改变了复合气凝胶的孔结构与孔的分布; 致密 GeO₂ 粒子的存在, 堵塞了 SiO₂ 气凝胶网络结构中的部分大孔。这从滞后环的形状和大小即可做出判断: 在纯 SiO₂ 气凝胶中, 存在着大量的大孔和中孔, 这些大尺寸的孔洞造成高压区明显的毛细凝聚现象而形成较大的滞后环; 而与之相对应的复合气凝胶的滞后环则明显较小, 显示气凝胶中的大孔较少, 因而在高压区的吸附量变化远没有纯 SiO₂ 气凝胶明显。

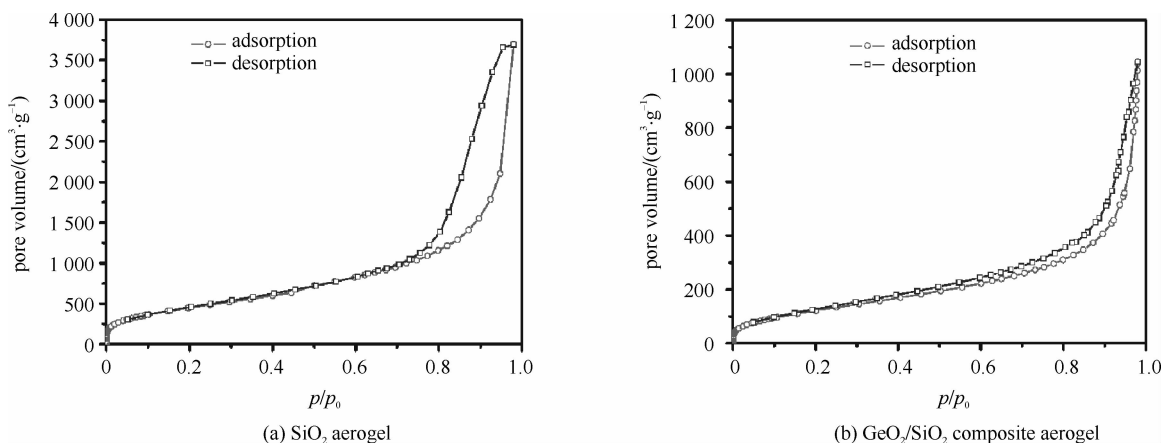


Fig. 4 Isothermal adsorption-desorption loops of aerogels

图 4 气凝胶样品的 N₂ 等温吸脱附回线

3 结 论

本文采用 TEOS 和 TEOG 共水解法制备了 GeO₂/SiO₂ 复合气凝胶, 电镜图谱表明复合气凝胶中存在橄榄形的富含 GeO₂ 的团簇结构, 这些团簇结构的引入降低了气凝胶的比表面积, 但并没有改变 SiO₂ 气凝胶基本网络骨架。FESEM 和高分辨 TEM 分析表明, 气凝胶为存在 GeO₂ 纳米团簇的网络结构, 而气体吸附法表明复合气凝胶具有较高的比表面积, 但气凝胶的大孔结构要明显少于纯 SiO₂ 气凝胶, 这是因为 GeO₂ 溶胶颗粒的存在, 填充了部分 SiO₂ 网络中的大孔结构。共水解法可以较方便地制备二元复合气凝胶, 但掺杂均匀性有待改进。为提高掺杂均匀性, 可考虑对锗前驱体进行改性, 降低其反应活性, 实现二者的均匀复合。

参考文献:

[1] Akimov Y K. Fields of application of aerogels[J]. *Instrum Exp Tech*, 2003, **46**(3): 287-299.
 [2] Dong J S, Park T J. Sol-gel strategies for pore size control of high-surface-area transition-metal oxide aerogels[J]. *Chem Mater*, 1996, **8**: 509-513.
 [3] 许琰, 赖东显, 李双贵, 等. 辐射在填充介质管中输运的理论[J]. 中国科学: G 辑, 2004, **34**(5): 525-539. (Xu Yan, Lai Dongxian, Li Shuanggui, et al. Theory of radiation transfer in filling medium of cylinder. *Science in China: Series G*, 2004, **34**(5): 525-539)
 [4] Lisse C M, Cheng A F, Chabot N L, et al. Development of improved aerogels for spacecraft hypervelocity capture[C]// 39th Lunar and Planetary Science Conference. 2008: 2298.

- [5] Matteuzzi C. A RICH with aerogel for a hadron collider[J]. *Nucl Instrum Meth Phys Res A*, 2005, **553**:356-363.
- [6] Fournier K B, Constantin C, Poco J, et al. Efficient multi-keV X-ray sources from Ti-doped aerogel targets[J]. *Phys Rev Lett*, 2004, **92**: 165005.
- [7] Koach J A, Estabrook K G, Klein L, et al. Time-resolved X-ray imaging of high-power laser-irradiated under-dense silica aerogels and agar foam[J]. *Phys Plasmas*, 1995, **2**(10):3820-3831.
- [8] Nagai K, Ge L Q, Yasuda Y. Target fabrication of low-density and nanoporous materials to generate extreme ultraviolet(EUV)[J]. *J Phys IV France*, 2006, **133**(1):875-880.
- [9] Heller A. Lightweight target generates bright, energetic X rays[J]. *Sci Tech Rev*, 2005, **10**:19-22.
- [10] David G M. Induced optical effects in germanium-doped silica glass[D]. New Hampshire:Dartmouth College,1993.
- [11] Victor G. Photosensitivity of germanium-doped silica glass and fibers[D]. Los Angeles: University of Southern California,1999.
- [12] Shen Jun, Li Qing, Zhou Bin, et al. SiO₂-GeO₂ binary aerogels with ultralow density[J]. *J Non-Cryst Solids*, 1997, **220**(1): 102-106.

Synthesis of GeO₂/SiO₂ binary composite aerogel by cohydrolysis

Ren Hongbo, Bi Yutie, Qin Yuancheng, Shang Chengwei, Zhang Lin

(Research Center of Laser Fusion, CAEP, P. O. Box 919-987, Mianyang 621900, China)

Abstract: A “one pot” procedure of synthesis of GeO₂/SiO₂ binary composite aerogel was presented. The precursors of GeO₂ and SiO₂ were vigorously stirred into homogenous mixture in alcohol solution and the stoichiometric calculation water was added to co-hydrolyze the solution at 0 °C. After the clear sol obtained, ammonium was introduced into the sol to gelatinize the system. The solvent in gel pores was removed by supercritical CO₂ to prepare composite aerogels. The as-synthesized aerogels were characterized by field-emission scanning electron microscopy (FESEM), high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) and Brunauer-Emmett-Teller (BET) N₂ isothermal adsorption method. The FESEM micrograph shows that, the aerogels are made up of 3D networks, in which olive-like nanoparticles are planted. The HRTEM micrograph and energy density spectrum indicate that the particles are GeO₂ rich, while the networks are mainly constituted of silica. The specific surface area obtained from adsorption/desorption properties by BET method is 467.17 m²/g, which indicates that mesopores are dominant and macropores are far fewer.

Key words: composite aerogels; ICF; backlight target; olive-like nanoparticles