中图分类号: TB332 文献标识码: A 文献编号: 1005-1198 (2016) 01-0047-07 DOI: 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2016.01.006

研究论文

# $ZrO_2$ -SiO<sub>2</sub>复合气凝胶的制备及其热稳定性研究

朱俊阳<sup>1</sup>,陈 恒<sup>1</sup>,刘瑞祥<sup>2</sup>,尹长霞<sup>3</sup>,刘福田<sup>1</sup>

<sup>1</sup>济南大学 材料科学与工程学院,济南 250022 <sup>2</sup>山东工业陶瓷设计研究院有限公司,山东 淄博 255031 <sup>3</sup>淄博高新技术产业开发区先进陶瓷研究院,山东 淄博 255031

摘 要:为了改善纯 ZrO2 气凝胶的高温稳定性,本研究以 TEOS 为硅源,以硝酸氧锆为锆源,通过滴加环氧丙烷,制备了 ZrO2-SiO2 复合气凝胶,探索了锆硅比例和热处理温度对复合气凝胶结构和性能的影响,结果表明,当锆硅比例为 1:1 时,制备的复合气凝胶比表面积最大,为 551.7 m<sup>2</sup>/g; 1000°C 热处理后的比表面积为 239.3 m<sup>2</sup>/g, 1200°C 热处理后的比表面积为 89.5 m<sup>2</sup>/g。与纯 ZrO2 气凝胶相比,本研究所制得的 ZrO2-SiO2 复合气凝胶具有更好的热稳定性。

关键词: ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>复合气凝胶; 比表面积; 热稳定性

ZrO<sub>2</sub> 气凝胶兼具氧化锆和气凝胶的特性,同时具有酸性与碱性表面中心<sup>[1]</sup>以及良好的离子交换 性能,因此在催化剂载体等方面具有重要应用<sup>[2]</sup>。此外,由于氧化锆的熔点很高、热导率较低,氧 化锆气凝胶在高温隔热方面也有广阔的应用前景<sup>[3]</sup>。但研究表明,由于 ZrO<sub>2</sub> 在晶型转变过程中伴随 着一定程度的体积变化,致使 ZrO<sub>2</sub> 气凝胶孔结构被破坏,因而其高温稳定性较差<sup>[4]</sup>。

以往研究曾试图通过制备掺杂改性的 ZrO<sub>2</sub> 气凝胶,对其进行晶型稳定化处理,但成效并不明显。 Suciu 等<sup>[5]</sup>以氯化锆 (ZrCl<sub>4</sub>) 和六水硝酸钇[Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O] 为原料,以蔗糖和果胶为凝胶剂,凝胶后 经过不同温度热处理制备 8 mol% 氧化钇稳定氧化锆 (8YSZ) 粉末,500°C 热处理后比表面积为 83.8 m<sup>2</sup>/g,但 700°C 热处理后即降为 41.7 m<sup>2</sup>/g。Melezhyk 等<sup>[6]</sup>以八水氯化氧锆 (ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O) 和钨酸铵 [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>] 为原料,聚乙烯醇为模板,凝胶后水洗并在较低温度下干燥,在氩气气氛下于不同温 度裂解炭化,最后于空气中 500°C 热处理除碳,制备了介孔 WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> 复合氧化物气凝胶。该气凝 胶于 500°C 热处理后比表面积为 305 m<sup>2</sup>/g,700°C 热处理后即降低为 150 m<sup>2</sup>/g。综上所述,用上述方 法掺杂改性后的 ZrO<sub>2</sub> 气凝胶在热处理温度升高 200°C 后,比表面积均下降为原来的一半,由此可见

收稿日期: 2016-01-25 收到修改稿日期: 2016-02-04

基金项目: 山东省自然科学基金 (ZR2015EL005)。

第一作者: 朱俊阳 (1992-), 女, 黑龙江哈尔滨人, 硕士研究生。Email: 528082800@qq.com。

通讯作者: 刘福田 (1964-), 男, 山东青州人, 教授。Email: 424425997@ qq.com。

其高温稳定性并没有明显的改善。

Miler<sup>[7]</sup>等人发现 ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶中 SiO<sub>2</sub> 的存在可以抑制 ZrO<sub>2</sub>的扩散、成核和生长,使其高温稳定性得到提高,因而采用 SiO<sub>2</sub> 改性 ZrO<sub>2</sub>气凝胶逐渐成为研究的热点。Wu 等<sup>[8]</sup>采用醇水加热法制备了 ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶,在 500°C 热处理后比表面积仍高达 735.5 m<sup>2</sup>/g。与纯 ZrO<sub>2</sub>气凝胶相比,ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶的晶相结构和微观孔结构等有很大不同,其具有更好的高温稳定性,因而被广泛应用到固体超强酸、陶瓷改性、无机分离膜和多相催化等方面<sup>[9]</sup>。

目前,国内外制备 ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>复合气凝胶多以锆醇盐为前驱物采用溶胶–凝胶法来制备,该方法存在着锆醇盐价格昂贵且制备工艺复杂等缺点<sup>[10]</sup>。

本文试图以无机锆盐硝酸氧锆为锆源、正硅酸乙酯 (TEOS) 为硅源、硝酸钇为稳定剂、甲酰胺 为干燥调节控制剂,采用滴加环氧丙烷的方法制备 ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶并对其热稳定性进行研究。

### 1 实 验

图1为ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>复合气凝胶制备工艺流程图。

首先将一定量的硝酸氧锆和硝酸钇溶解到醇水溶剂中搅拌一定时间后得到锆源混合液;将一定量的 TEOS 加到醇水溶剂中搅拌一定时间后得到硅源混合液。然后各取两种混合液配制成不同锆硅 摩尔比的混合溶液,在 40°C 水浴锅中搅拌水解一定时间后,加入甲酰胺再搅拌 30 min,得到混合溶 胶,再加入环氧丙烷进行调凝得到复合湿凝胶;将湿凝胶在烘箱中 50°C 老化 3 d,老化过程中每隔 24 h 用无水乙醇置换溶液一次。老化后的湿凝胶经超临界干燥即得到 ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶。



图 1 ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>复合气凝胶的制备工艺流程图 Figure 1 Flow diagram of the preparation process of ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> composite aerogels

本研究分别采用荷兰 PANalytical 公司的 X'pert PRO 型 X 射线衍射仪 (XRD)、荷兰 FEI 公司的 Sirion 2000 型场发射扫描电子显微镜 (SEM)、德国 Netzsch 公司的 STA 409EP 型综合热分析仪 (TG-DTA) 以及美国 Micromeritic 仪器公司的 Gemini VII 2390 型比表面积及孔径分析仪 (BET) 对复 合气凝胶的微观结构和性能进行了表征与分析。



图 2 ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶的 SEM 照片: (a) Zr/Si = 1/1; (b) Zr/Si = 2/1; (c) Zr/Si = 3/1; (d) Zr/Si = 4/1 Figure 2 SEM photographs of the prepared ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> composite aerogels with different molar ratios of zirconium and silicon: (a) Zr/Si = 1/1; (b) Zr/Si = 2/1; (c) Zr/Si = 3/1; (d) Zr/Si = 4/1

## 2 结果与讨论

#### 2.1 锆硅比对 SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 复合气凝胶的影响

本研究首先探索了原料锆硅摩尔比(简记 为Zr/Si)对ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>复合气凝胶结构和性质的 影响。

图 2 为不同锆硅比的 ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶 的 SEM 照片。可以看出,具有不同硅锆比的四 种 ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶的孔径尺寸均在纳米 级。其中,当锆硅比为 1/1 时 [图 2 (a)],气凝 胶孔径尺寸较为集中,凝胶网络结构较为均匀, 具有最优的微观形貌。另外,与纯锆气凝胶 (图 3) 相比, ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶显然具有更为均



图 3 纯 ZrO<sub>2</sub> 气凝胶的 SEM 照片 Figure 3 SEM photograph of the prepared pure zirconia aerogel

匀的孔结构,且胶体颗粒的尺寸更小,这无疑将使得所形成的凝胶网络骨架强度更高。

图 4 为不同锆硅比 ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶的 N<sub>2</sub>吸附–脱附曲线。可以看出,不同锆硅比 ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶的 N<sub>2</sub>吸附曲线均为 BDDT 分类的 IV 型曲线,即吸附是由介孔固体吸附而产生,说明所 制备的复合气凝胶属于介孔材料<sup>[1]</sup>;滞后环的分类属于 IUPAC 分类中的 H1 型滞后环,说明孔结构 的形貌为两端开口的圆柱形孔<sup>[1]</sup>。



图 4 ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶的 N<sub>2</sub>吸附-脱附曲线: (a) Zr/Si = 1/1; (b) Zr/Si = 2/1; (c) Zr/Si = 3/1; (d) Zr/Si = 4/1 Figure 5 N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms of the prepared ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> composite aerogels with different molar ratios of zirconium and silicon: (a) Zr/Si = 1/1; (b) Zr/Si = 2/1; (c) Zr/Si = 3/1; (d) Zr/Si = 4/1

图 5 为不同锆硅比 ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶的孔径分布图。可以看出,不同锆硅比 ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合 气凝胶的孔径集中分布在 2 nm ~ 50 nm 之间,为介孔材料,与图 4 所示的 N<sub>2</sub> 吸附--脱附曲线结果一



图 5 不同锆硅比的 ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>复合气凝胶的 孔径分布图



致。当锆硅比为 1/1 时,峰型较为尖锐,且为单峰,说明孔径分布较集中 (集中在 20 nm 左右), 具有均匀的孔结构,这与图 2 中所示的 SEM 观察结果是一致的。

对所制得不同锆硅比 ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>复合气凝胶的比表面积 (*S*<sub>BET</sub>)、孔容 (*V*<sub>PN</sub>)及 BET 粒度 (*d*<sub>BET</sub>)分别进行了测试,结果列于表 1。可以看出,随着锆硅摩尔比的减小 (即硅含量的增加),复合气凝胶的比表面积和孔容逐渐增大。当锆硅摩尔比为 1/1 时,比表面积最大,为 551.7 m<sup>2</sup>/g,与纯氧化锆气凝胶的比表面积相比差别不大。

综上所述,采用本方法可以制备具有高比表面积、大孔容、孔径分布集中的介孔 ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>复合气凝胶。

表1 错硅比对 ZrO2-SiO2 复合气凝胶性质的影响

Table 1 Effect of the ratio of zirconium and silicon on the properties of ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> composite aerogels

n(Zr):n(Si)	$S_{\rm BET}$ / m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	$V_{\rm PN} / {\rm cm}^3 \cdot {\rm g}^{-1})$	$d_{ m BET}$ / nm
without silicon	510.5	2.37	20.5
4:1	474.3	1.79	17.7
3:1	501.7	1.98	18.2
2:1	520.2	2.05	18.3
1:1	551.7	2.47	22.6



图 6 不同温度热处理后气凝胶的 XRD 图谱: (a) 纯 ZrO<sub>2</sub> 气凝胶; (b) ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶 Figure 6 XRD patterns of the aerogels after being heat-treated at different: (a) pure zirconia aerogels; (b) ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> composite aerogels

#### 2.2 热处理对 ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>复合气凝胶结构和性质的影响

将未掺加硅的纯  $ZrO_2$  气凝胶以及 Zr/Si = 1/1 的  $ZrO_2$ -SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶分别在不同温度下热处理 0.5 h 后进行 XRD 分析,得到的 XRD 图谱示于图 6。

从图 6 可以看出,未热处理的纯 ZrO<sub>2</sub> 气凝胶和 ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶均为无定型态。当热处理 温度为 400℃时,纯 ZrO<sub>2</sub> 气凝胶开始出现晶型转变,转变为结晶度不高的立方相氧化锆;随着热处 理温度继续升高,衍射峰强度越来越高,说明晶型趋于完整。而 ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶从室温到 800℃ 一直保持为无定型状态,直到热处理温度升高到 1000℃ 时才开始向立方相转变。但相对于纯 ZrO<sub>2</sub> 气凝胶,SiO<sub>2</sub> 的掺杂使复合气凝胶在高温 (1000℃) 下的结晶程度降低,衍射峰出现了宽化。图 6 说明,硅的加入延迟和抑制了 ZrO<sub>2</sub> 的晶型转变,提高了气凝胶的结构稳定性。

纯 ZrO<sub>2</sub>气凝胶和 ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>复合气凝胶的 DTA-TG 曲线见图 7。从图 7 可以看出,两种气凝胶的 DTA 曲线主要由一个较明显的吸热峰和放热峰组成。其中 100℃ 附近的吸热峰为超临界干燥后残留在孔隙的乙醇受热挥发所致。图 a 中 400℃ 时出现一个吸热峰,这主要是由于有机物的分解和晶型转变所造成的;当温度超过 600℃ 时,样品的重量趋于稳定,之后则是固相烧结的过程,样品的总失重为 22.2%。图 b 中位于 400℃ 附近的放热峰为有机物分解释放出热量所造成,此阶段失重较多,约为 17.5%。随着热分析温度进一步提高,有机物分解完成后,样品质量稳定;而位于 900℃ 左右较不明显的吸热峰是由于晶型转变引起的,样品的总失重为 19.5%。与纯锴气凝胶相比,晶型转变温度明显提高,复合气凝胶的失重情况有所减缓,能够获得更为稳定的组成。



图 7 气凝胶的 DTA-TG 曲线: (a) 纯 ZrO<sub>2</sub> 气凝胶; (b) ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶 Figure 7 DTA-TG curves of (a) pure zirconia aerogel and (b) ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> composite aerogel

Temperature / °C	$S_{\rm BET}$ / m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	$V_{\rm PN}$ / cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup>	$d_{ m BET}$ / nm
Un-treated	510.5	2.37	20.3
400	328.2	1.55	16.1
600	279.2	0.98	14.4
800	100.3	0.56	27.0

表 2 热处理温度对 ZrO<sub>2</sub> 气凝胶性质的影响 Table 2 Effect of heat treatment temperature on the properties of pure ZrO<sub>2</sub> aerogel

+ -	山田田市コロへ	
/X .)		

Table 3 Effect of heat treatment temperature on the properties of ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> composite aerogel

Temperature / °C	$S_{\rm BET}$ / m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	$V_{\rm PN}$ / cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup>	$d_{ m BET}$ / nm
Un-treated	551.7	2.47	22.6
400	527.6	2.11	17.0
800	360.2	1.22	15.2
1000	239.3	0.84	16.3
1200	89.5	0.23	33.5

表 2 和表 3 分别列出了为不同温度热处理后纯 ZrO<sub>2</sub> 气凝胶和 ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶的比表面积、 孔容及 BET 粒度的测试结果。从表 2 可以看出,随着热处理温度的升高,纯 ZrO<sub>2</sub> 气凝胶的比表面 积和孔容逐渐下降,尤其是高温段热处理使的比表面积下降幅度较大。从表 3 可以看出,未热处理 的 ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶的比表面积为 551.7 m<sup>2</sup>/g;随着热处理温度的升高,比表面积和孔容逐渐下 降的幅度并不大,在 1000°C 时仍然保持着 239.3 m<sup>2</sup>/g 的较高比表面积;直至热处理温度升高到 1200°C 时,比表面积才出现急剧的下降。因此可以认为,与纯 ZrO<sub>2</sub> 气凝胶相比,热处理对 ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合 气凝胶的影响较小, ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶在热处理后仍具有优良的性能,即具有较好的热稳定性。

## 3结 论

本文以无机锆盐硝酸氧锆为锆源、正硅酸乙酯 (TEOS) 为硅源、硝酸钇为稳定剂、甲酰胺为干

燥调节控制剂,采用滴加环氧丙烷的方法采用滴加环氧丙烷的方法制备了 ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶。当 Zr/Si = 1/1 时,复合气凝胶具有最高的比表面积 551.7 m<sup>2</sup>/g。与纯 ZrO<sub>2</sub>气凝胶相比,硅的加入使氧 化锆的晶相生成和晶型转变受到抑制,胶体颗粒组成的纳米结构网络得到增强,并能够在高温热处 理后仍保持较高的比表面积,提高了气凝胶在高温下的结构稳定程度。因此,ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶 的热稳定性更好,更加适合高温隔热应用。

# 参考文献

- [1] TANABE K, YAMAGUCHI T. Acid-based bifunctional catalysis by ZrO<sub>2</sub> and its mixed oxides [J]. Catalysis Today, 1994, 20 (2): 185–198.
- [2] 颜立清. 氧化锆气凝胶的常压制备及其工艺优化[D]. 杭州, 浙江大学, 2012.
- [3] 刘志涛. 锆类气凝胶的制备、改性及性能研究[D]. 长沙, 国防科技大学, 2012.
- [4] 王洋. 高性能气凝胶隔热材料研究进展[J]. 飞航导弹, 2014, (3): 90-94.
- [5] KUO CW, LEE YH, Hung IM, et al. Crystallization kinetics and growth mechanism of 8mol% yttriastabilized zirconia (8YSZ) nano-powders prepared by a sol gel process [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 453: 470–475.
- [6] MELEZHYK OV, PRUDIUS SV, BREI VV. Sol-gel polymer-template synthesis of mesoporous WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2001, 49: 39–44.
- [7] MILER JB, KO EI. Acidlic Properties of silica-containing mixed oxide aerogels: preparation and characterization of zirconia-silica and comparison to titania-silica [J]. Journal of Catalysis, 1996, 159: 58–68.
- [8] WU Z. The synthesis and characterization of mesoporous silica-zirconia aerogels [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2004, 68 (1): 127–132.
- [9] 朱俊阳, 刘福田, 周长灵, 等. 氧化锆气凝胶研究进展[J]. 现代技术陶瓷, 2015, 36 (3): 30-36.
- [10] 李晓雷, 王庆浦, 季惠明, 等. SiO2 改性 ZrO2 气凝胶高温稳定性[J]. 宇航材料工艺 2014, (1): 65-68.

# Preparation and Thermal Stability of ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> Composite Aerogels

ZHU Jun-Yang<sup>1</sup>, CHEN Heng<sup>1</sup>, LIU Rui-Xiang<sup>2</sup>, YIN Chang-Xia<sup>3</sup>, LIU Fu-Tian<sup>1</sup>

<sup>1</sup> University of Jinan, Jinan 250022, China

<sup>2</sup> Shandong Industrial Ceramics Research & Design Institute Co,. Ltd, Zibo 255000, China <sup>3</sup>Advanced Ceramic Institute of Zibo New & High-Tech Industrial Development Zone, Zibo 255031, China

**Abstract:** In order to improve the high temperature structural stability of pure zirconia aerogels,  $ZrO_2$ -SiO<sub>2</sub> composite aerogels were prepared by dropping propylene oxide, with TEOS as the silicon source and zirconyl nitrate as the zirconium source. This paper explored the effects of the molar ratio of zirconium and silicon and heat treatment temperature on the structure and properties of the prepared  $ZrO_2$ -SiO<sub>2</sub> composite aerogels. The results showed that, when the molar ratio of zirconium and silicon was 1:1, the prepared composite aerogels had the highest specific surface area of 551.7 m<sup>2</sup>/g. After being heat-treated at 1200°C, the specific surface area of composite aerogels had better thermal stability.

Key words: ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> composite aerogels; Specific surface area; Thermal stability