

气凝胶骨架结构的有机-无机交联度对其力学、热学性能的影响

张泽, 王晓栋, 沈军

(同济大学 物理科学与工程学院, 上海市特殊人工微结构材料与技术重点实验室, 上海 200092)

摘要: 硅系气凝胶是目前研究理论最为完善、合成技术最为成熟的气凝胶材料。本工作分别以四乙氧基硅烷 (TEOS)、甲基三甲氧基硅烷 (MTMS)、MTMS 与二甲基二甲氧基硅烷 (DMDMS) 混合硅源、乙烯基甲基二甲氧基硅烷 (VMDMS) 为前驱体, 制备了不同种类的硅系气凝胶。所制得的硅系气凝胶具有较高的比表面积, 并呈现出纳米多孔的网络结构。本研究详细探讨了前驱体结构对气凝胶的力学及热学性能的影响。结果表明, 硅系气凝胶的骨架结构交联度越低, 弹性性能越好; 同时, 引入有机碳氢链会进一步提升气凝胶的弹性性能。所制备的硅系气凝胶兼具良好的保温隔热性能, 常温热导率在 $0.032\sim 0.041\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 范围内, 热重损失随着骨架结构内有机组分的增多而增大。这些优良的力学及热学性能使硅系气凝胶在保温隔热、储能等领域均具有广阔的应用前景。

关键词: 气凝胶; 骨架结构; 力学性能; 热学性能

中图分类号: O648 文献标识码: A

Effect of Organic-inorganic Crosslinking Degree on the Mechanical and Thermal Properties of Aerogels

ZHANG Ze, WANG Xiaodong, SHEN Jun

(Shanghai Key Laboratory of Special Artificial Microstructure Materials and Technology, School of Physics Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: In all kinds of aerogels, silicon-based aerogel possesses the most comprehensive mechanism of Sol-Gel process and maturest synthesis process. In this work, different types of silicon-based aerogels were prepared *via* different silicon precursors including tetraethoxysilane (TEOS), methyltrimethoxysilane (MTMS), vinylmethyldimethoxysilane (VMDMS) and the mixed precursor of MTMS and dimethyldimethoxysilane (DMDMS). All samples display high specific surface area and porous microstructure. Effect of the precursor structure on the mechanical and thermal properties of final samples was deeply investigated. The results show that elastic property of silicon-based aerogels depends greatly on the crosslinking degree of their skeleton. The lower the crosslinking degree of the sample is, the better the elastic property is. Furthermore, the elastic property can be further improved by introducing hydrocarbon chains into the skeleton. Thermal conductivity of the obtained aerogels is between 0.032 and $0.041\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ at room temperature. Their weight loss increases with the increase of the organic component in the skeleton. Superior mechanical and thermal properties enable silicon-based aerogels to be promising candidates for thermal insulation and energy storage.

收稿日期: 2019-04-29; 收到修改稿日期: 2019-07-16

基金项目: 国家重点研发计划“纳米科技”重点专项项目(2017YFA0204600); 国家自然科学基金(11874288)
National Key Research and Development Program of China (2017YFA0204600); National Natural Science Foundation of China (11874288)

作者简介: 张泽(1994-), 男, 博士研究生. E-mail: 1195705952@qq.com
ZHANG Ze(1994-), male, PhD candidate. E-mail: 1195705952@qq.com

通讯作者: 沈军, 教授. E-mail: shenjun67@tongji.edu.cn; 王晓栋, 副教授. E-mail: xiaodong_wang@tongji.edu.cn
SHEN Jun, professor. E-mail: shenjun67@tongji.edu.cn;
WANG Xiaodong, associate professor. E-mail: xiaodong_wang@tongji.edu.cn

Key words: aerogel; skeleton structure; mechanical property; thermal property

气凝胶是一种具有超高孔隙率的三维纳米多孔材料,独特的纳米多孔结构使气凝胶材料在吸附催化、保温隔热、航空航天、储能等领域均具有广阔的应用前景^[1-2]。但是,这种多孔结构也造成气凝胶材料的力学性能差,使其极易因受力而破碎开裂,这大大阻碍了气凝胶的应用。

SiO₂气凝胶是目前研究时间最长、制备工艺最为完善的气凝胶材料,传统的SiO₂气凝胶是由有机硅源四甲氧基硅烷(TMOS)或正硅酸四乙酯(TEOS)经酸碱催化反应制得^[3]。为了改善SiO₂气凝胶的力学性能,研究者们曾尝试在前驱体中加入一定比例的硅烷偶联剂作为混合硅源形成凝胶,进而通过与异氰酸酯^[4]、聚苯乙烯^[5]、环氧树脂^[6]等有机聚合物进行复合来提升SiO₂气凝胶的力学性能。这种通过有机聚合物增强SiO₂气凝胶骨架结构的方法虽然显著改善了SiO₂气凝胶的力学性能,但同时也使得SiO₂气凝胶的透光率降低、热导率升高^[7]。为了保证气凝胶基本特性的基础上提升其力学性能,研究者们尝试利用含有有机取代基的硅源制备气凝胶,通过在气凝胶的无机骨架结构中引入有机组分形成无机-有机杂化网络,从而提升气凝胶的力学性能。其中最具代表性的工作为Kanamori等^[8]以三官能团的单体甲基三甲氧基硅烷(MTMS)为前驱体,通过使用表面活性剂及酸碱两步催化法制得了兼具高透光率、低热导率以及优良力学特性的有机硅气凝胶。该气凝胶的可压缩率高达80%,并可完美回弹。此后,相继制备出基于不同种类含有有机取代基硅源的气凝胶^[9-12],这些有机硅气凝胶与传统的SiO₂气凝胶相比,力学性能均得到显著提升。

本研究基于上述无机-有机杂化提升气凝胶力学性能的方法,分别选用TEOS、MTMS、甲基乙氧基二甲氧基硅烷(VMDMS)、MTMS与DMDMS混合硅源作为前驱体,制得了四种无机-有机骨架结构交联度不同的气凝胶材料,详细探究了气凝胶骨架结构的有机-无机交联度对其力学、热学性能的影响,为今后制备力学性能更佳的气凝胶材料提供有力论据。

1 实验方法

1.1 实验试剂

正硅酸四乙酯(TEOS)、甲基三甲氧基硅烷(MTMS)、二甲基二甲氧基硅烷(DMDMS)、甲基乙氧基二甲氧基硅烷(VMDMS)、过氧化二叔丁基、去

离子水、无水乙醇、四甲基氢氧化铵(TMAOH)、苯甲醇、醋酸、氢氟酸、氨水、尿素、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、十六烷基三甲基氯化铵(CTAC)均购自于国药公司,所有的化学试剂均为分析纯。

1.2 制备过程

以TEOS为硅源的硅系凝胶的制备:将20 mL TEOS加至40 mL无水乙醇中,搅拌均匀后向其中加入6 mL水,继续搅拌10 min后向其中加入0.8 mL氢氟酸,搅拌10 min后室温静置2 h内即可得到凝胶。

以MTMS为硅源的硅系凝胶的制备:将0.4 g CTAB加至25 mL浓度为0.01 mol/L的醋酸溶液中,充分搅拌30 min后,向其中加入10 mL MTMS,继续搅拌30 min至溶液澄清。随后加入0.05 mL浓度为6.5 mol/L的氨水溶液,搅拌30 min后将其置于40 °C的烘箱可得到凝胶。

以MTMS及DMDMS为混合硅源的硅系凝胶的制备:将0.8 g CTAC及2.5 g尿素依次加至浓度为0.005 mol/L的醋酸溶液中,充分搅拌30 min后,向其中依次加入4 mL MTMS和1 mL DMDMS,继续搅拌30 min后得到无色透明溶胶,将其置于40 °C的烘箱内可得到凝胶。

以VMDMS为硅源的硅系凝胶的制备:将一定量的VMDMS与过氧化二叔丁基(DTBP)置于聚四氟乙烯内胆中并充入氩气,随后将内胆放入水热釜中并置于120 °C的烘箱内反应2 d。向得到的无色透明粘稠液体中依次加入苯甲醇、水、TMAOH、VMDMS、DTBP、苯甲醇、水、TMAOH的体积比为1.00:0.02:3.00:0.18:0.07,充分搅拌30 min后制得淡黄色透明溶胶。将溶胶置于80~100 °C的烘箱内密封老化4 d后可得到凝胶。

将上述得到的硅系凝胶经相应的溶剂替换后进行CO₂超临界干燥,即可得到由不同有机硅源制备的硅系气凝胶。其中,将TEOS、MTMS、MTMS与DMDMS混合硅源、VMDMS作为前驱体制备的样品依次命名为样品1~4。

1.3 样品表征

用扫描电子显微镜(SEM)观察样品的微观形貌;用Hotdisk热分析仪(TPS2500)测试样品的热导率;用Bruker AVANCE III 400 WB能谱仪(Bruker Bio-Spin AG)测试样品的²⁹Si固态核磁共振(MAS NMR)谱;采用比表面积与孔径分析仪(TriStar 3000)测试样品的低温N₂吸/脱附等温线,并分析其比表面积和孔径分布;用万能材料试验机(SHIMADZU AGS-X)

测试样品的力学性能;用 DSC/TGA 综合热分析仪 (SDTQ-600)测试样品的热失重,测试在空气气氛中进行,升温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$;利用傅里叶红外光谱仪(FT-IR)分析气凝胶中的有机基团;用公式 $\rho=m/V$ 计算样品的表观密度(ρ 为气凝胶样品的密度, m 为质量, V 为体积)。

2 结果与讨论

样品 1~样品 4 的前驱体硅源固含量依次降低,不同的固含量对样品的微观结构产生影响,进而对其部分性能产生影响。表 1 为样品的部分物理性能。对于样品 1、2 及 4,前驱体硅源的固含量越高,其比表面积越小、平均孔径越大,样品的微观结构越致密。这将进一步导致样品的密度越大、热导率越高。但前驱体硅源的固含量不会影响样品的弹性性能及耐温性能,它们均由样品骨架结构的有机-无机交联度及样品的化学组分决定,具体分析将在后文阐述。实验制备的硅系气凝胶为圆柱状,图 1 为样品的实物照片,从左向右依次为样品 1~4。从图中可以看出,样品 1 和 2 具有较高的透明度,而样品 3 和 4 的透明度则相对较差。对于样品 3,由于在其制备过程中胶粒极易出现团簇进而与液相发生分离,从而导致其微观形貌与孔径特征与其它样品存在巨大差异^[9],具体表现在微观结构上其骨架结构粗大(图 2(c))且孔径分布尺寸小(图 3(d))。从宏观角度观察其外观完全不透明。

图 2 为样品的 SEM 照片,除样品 3 外,其它种类的硅系气凝胶材料骨架结构纤细,其表观形貌均为多孔的网络结构。由表 1 可知,样品 1~4 的比表面积分别为 843 、 1165 、 34 和 $1403\text{ m}^2/\text{g}$,这与样品的表观形貌相对应。图 3(a~b)为样品的 N_2 吸附-脱附曲线,所有样品的回线均与第 VI 类等温线^[13]相吻合,表明样品 1~4 均为介孔材料。图 3(c~d)为样品的孔径分布图,从图中可以看出除样品 3 外,其它种类的硅系气凝胶孔径分布相对集中,结合样品的表观形貌可以确定所制得的硅系气凝胶骨架结构均匀。而对于样品 3,凝胶形成过程中胶粒间的团簇使得最终构成其骨架结构的粒子变得更为粗大,相分离现象的出现使得最终所得样品的比表面积和孔容均大幅降低。

图 4 为样品的红外光谱图,其中 1632 与 3441 cm^{-1} 两处的吸收峰分别源自 H-O-H 和 $-\text{OH}$ 的振动。由于样品 1 表面具有很多未缩聚的羟基,具有很强的亲水性,因此与其它样品相比两峰相对较大。 783 、 810 、 1030 和 1080 cm^{-1} 的吸收峰源自 Si-O-Si 的伸缩振动,由于引入 $-\text{CH}_3$ 等其它有机取代基,使硅系

气凝胶的骨架结构发生了变化,因此 Si-O-Si 的伸缩振动峰也随之产生了一定的偏移^[14]。 1275 cm^{-1} 的吸收峰源自 Si-C 的对称变形振动, 2976 、 2964 和 2924 cm^{-1} 处的吸收峰均源自 $-\text{CH}_3$ 中 C-H 的伸缩振动^[11]。通过红外光谱的表征可以确定有机取代基被成功接入到硅系气凝胶的骨架上,且所制得的样品成分不含其它杂质。

从表 1 可知,所制得的硅系气凝胶密度在 $0.156\sim 0.194\text{ g}/\text{cm}^3$ 范围内,热导率低于 $0.041\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,是一种性能优良的轻质隔热材料。气凝胶的总热导率主要由固态热导率、气态热导率及辐射热导率三部分组成,所制得的硅系气凝胶热导率低主要归因于三个方面^[14]:(1)硅系气凝胶的骨架结构纤细,密度小,因而其固态热导率低;(2)硅系气凝胶的孔径主要分布在 $10\sim 25\text{ nm}$,小于空气中主要分子的平均自由程(N_2 、 O_2 等分子的平均自由程均在 70 nm 左右),这样气体分子在孔隙内很少发生碰撞,因此热量传递时产生的气态热传导很小;(3)常温常压下辐射热导率对总热导率的贡献很小。综合上述三个因素



图 1 硅系气凝胶的实物照片(样品 1~4)
Fig. 1 Photograph of silicon-based aerogels
Samples 1~4 are from left to right in sequence

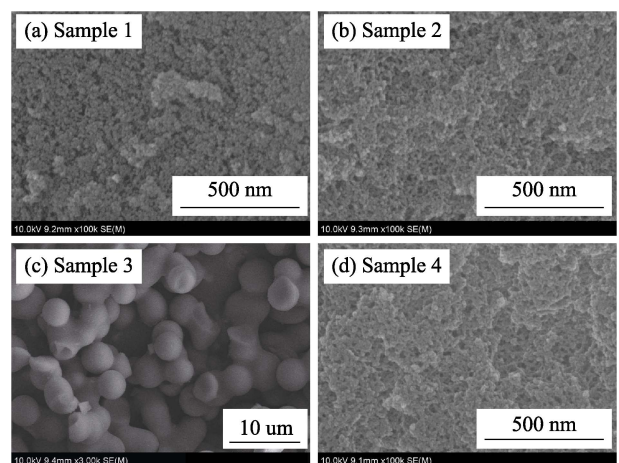


图 2 硅系气凝胶的 SEM 照片
Fig. 2 SEM images of silicon-based aerogels
(a-d) represent samples 1-4, respectively

表 1 硅系气凝胶的部分物理性能
Table 1 Physical properties of silicon-based aerogels

Sample	$\rho^a / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	$S_{\text{BET}}^b / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	d^c / nm	$\varepsilon^d / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$\lambda^e / (\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	$R^f / \%$	Y^g / MPa
1	0.194	843	20.22	4.900	0.036	10%	0.71
2	0.192	1165	18.23	3.600	0.034	20%	0.82
3	0.156	34	1.72	0.025	0.041	27%	9.54×10^{-3}
4	0.188	1403	16.31	3.700	0.032	100%	4.51

a: Bulk density; b: Specific surface area; c: Mean pore diameter; d: Total pore volume; e: Thermal conductivity; f: Recovery rate; g: Elastic modulus

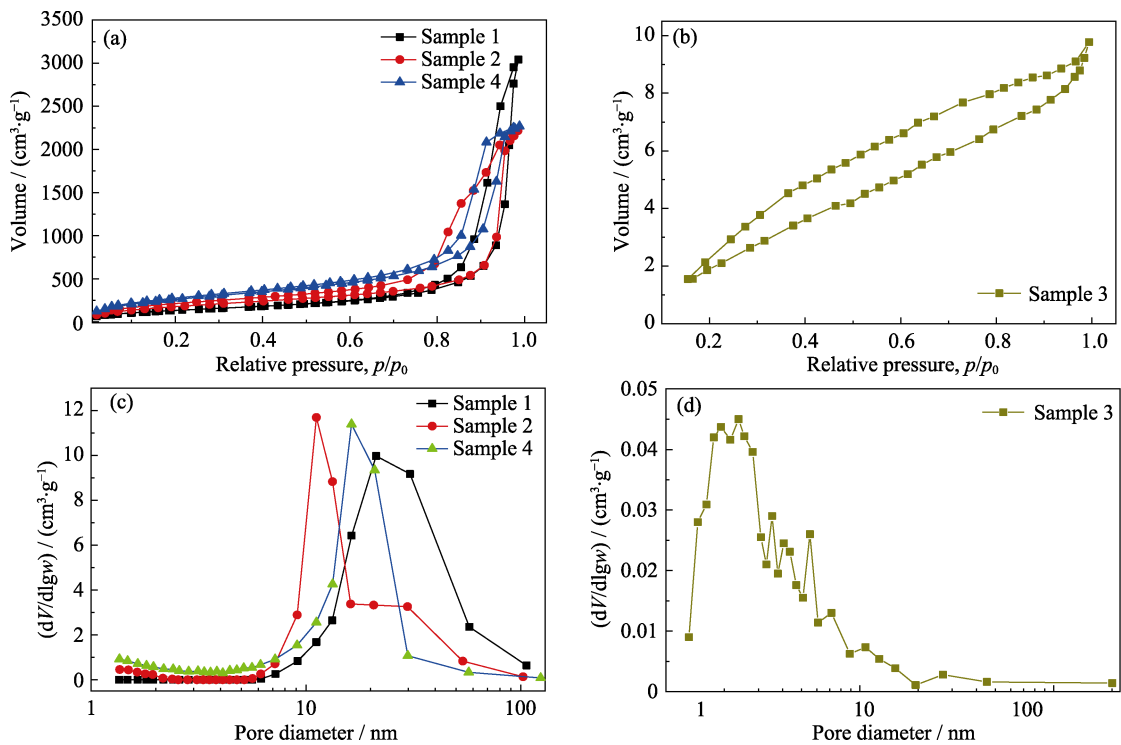


图 3 硅系气凝胶的 N₂ 吸附-脱附等温线(a~b)和孔径分布图(c~d)

Fig. 3 N₂ adsorption/desorption isotherms (a-b) and BJH pore size distribution (c-d) of silicon-based aerogels

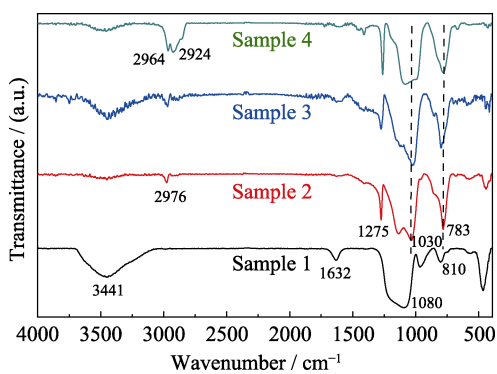


图 4 硅系气凝胶的红外谱图

Fig. 4 FT-IR spectra of silicon-based aerogels

分析可判定硅系气凝胶的总热导率较低。与其它样品相比, 样品 3 的热导率最高, 其原因在于出现相分离使样品的比表面积和孔容大幅降低; 胶粒间的团簇还会使最终构成其骨架结构的粒子变得更加粗大(图 2(c))。这些因素都有助于大幅提升样品的固态

热导率, 从而使样品 3 最终的总热导率显著提升。

图 5 为四种硅系气凝胶的骨架结构示意图, 从图中可以看出, 随着甲基引入量的增多, 样品 1~3 气凝胶骨架结构的交联度依次降低; 而对于样品 4, 其骨架结构中除了被引入甲基有机取代基, 同时还被引入了可弯折折叠的碳氢链。图 6 为硅系气凝胶的 ²⁹Si MAS NMR 谱, 样品 1 在 $\delta = -119 \times 10^{-6}$ 处出现的单峰为硅原子的 Q 峰^[15], 其对应的结构为 Si(OSi)₄。样品 2 在 $\delta = -75 \times 10^{-6}$ 处出现的单峰为硅原子的 T 峰^[15], 其对应的结构为 CH₃-Si(OSi)₃。样品 3 在 $\delta = -30 \times 10^{-6}$ 和 $\delta = -75 \times 10^{-6}$ 处出现的双峰分别为硅原子的 D 峰及 T 峰, 所对应的结构分别为 (CH₃)₂-Si(OSi)₂ 和 CH₃-Si(OSi)₃^[11]。样品 4 在 $\delta = -27 \times 10^{-6}$ 处出现的单峰为硅原子的 D 峰, 所对应的结构为 (CH₂CH)_n-Si(OSi)₂(CH₃)^[11]。通过硅系气凝胶的 ²⁹Si MAS NMR 谱可证实气凝胶的真实骨架结

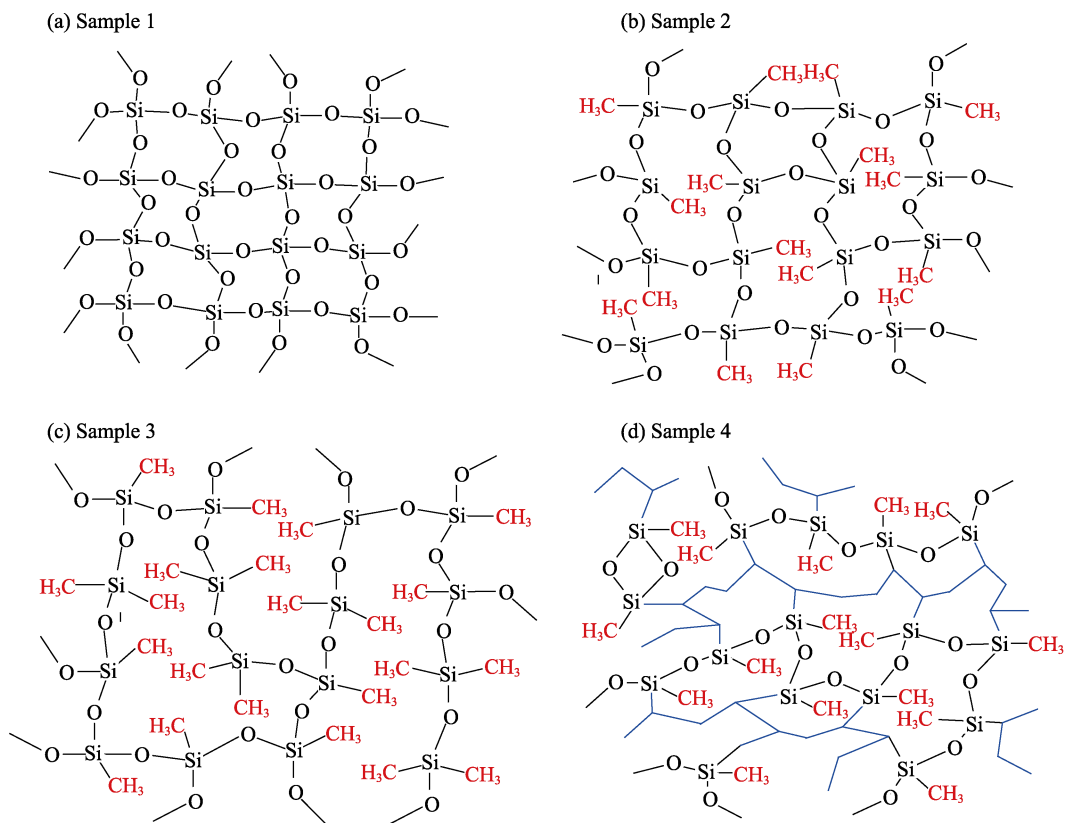


图 5 硅系气凝胶的骨架结构

Fig. 5 Skeleton structure of 4 silicon-based aerogels obtained from (a) TEOS, (b) MTMS, (c) mixed precursor of MTMS and DMDMS, and (d) VMDMS

构与所给的模型一致, 不同的骨架结构交联度使硅系气凝胶在弹性性能方面表现出很大的差异。

气凝胶骨架结构有机-无机交联度的高低可反映气凝胶内有机组分含量的多少。图 7 为样品的热重曲线, 硅系气凝胶骨架结构的有机-无机交联度越低, 气凝胶的有机组分(甲基基团)含量越高, 样品在热重测试中的重量损失就越大, 样品的耐温性能也越差。样品 1 在 200 °C 以下有一个较大的失重, 这主要是由材料内水分子脱附引起的。随着向骨架结构内引入有机取代基甲基, 硅系气凝胶的疏水性能逐渐增强, 样品 2~4 在低于 200 °C 时的质量趋于稳定。样品 4 的热失重远大于其它样品, 这是因为样

品 4 的有机组分含量最高, 除甲基基团外还存在大量的碳氢链, 因此热失重最大。样品 4 在升温过程中主要经历两个变化, 当温度升高至 220 °C 时其骨架结构内的碳氢链开始分解, 样品开始有明显的重量损失; 当温度升高至 400 °C 时, 其骨架结构内的甲基基团开始分解, 最终的剩余质量占比为 60.3%。

图 8 为样品的应力应变曲线。将所有硅系气凝胶压缩至原长的 80% 后, 样品 1~4 的回弹率依次为 10%、20%、27%、100%, 其中样品 3 撤力后经 10 min 后可回弹至原长。由样品的应力应变曲线还可获得其弹性模量, 选取曲线中行程应变为 1%~6% 的起

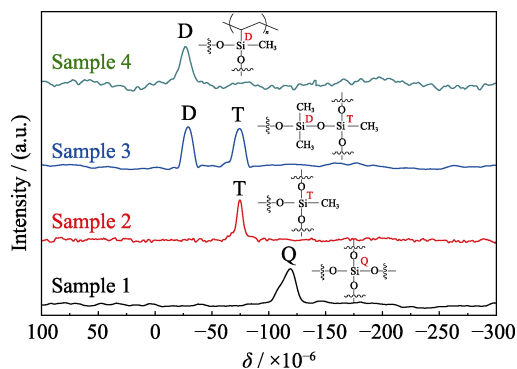
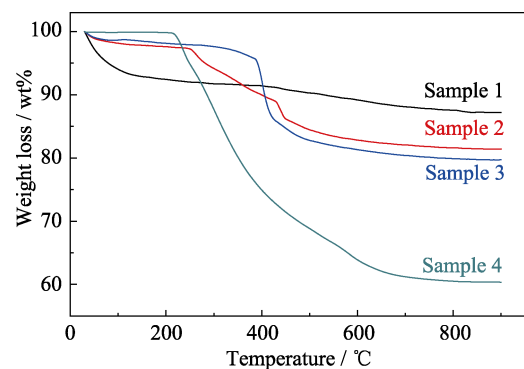
图 6 硅系气凝胶的 ^{29}Si MAS NMR 谱图Fig. 6 ^{29}Si MAS NMR spectra of silicon-based aerogels

图 7 硅系气凝胶的 TG 曲线

Fig. 7 TG curves of silicon-based aerogels

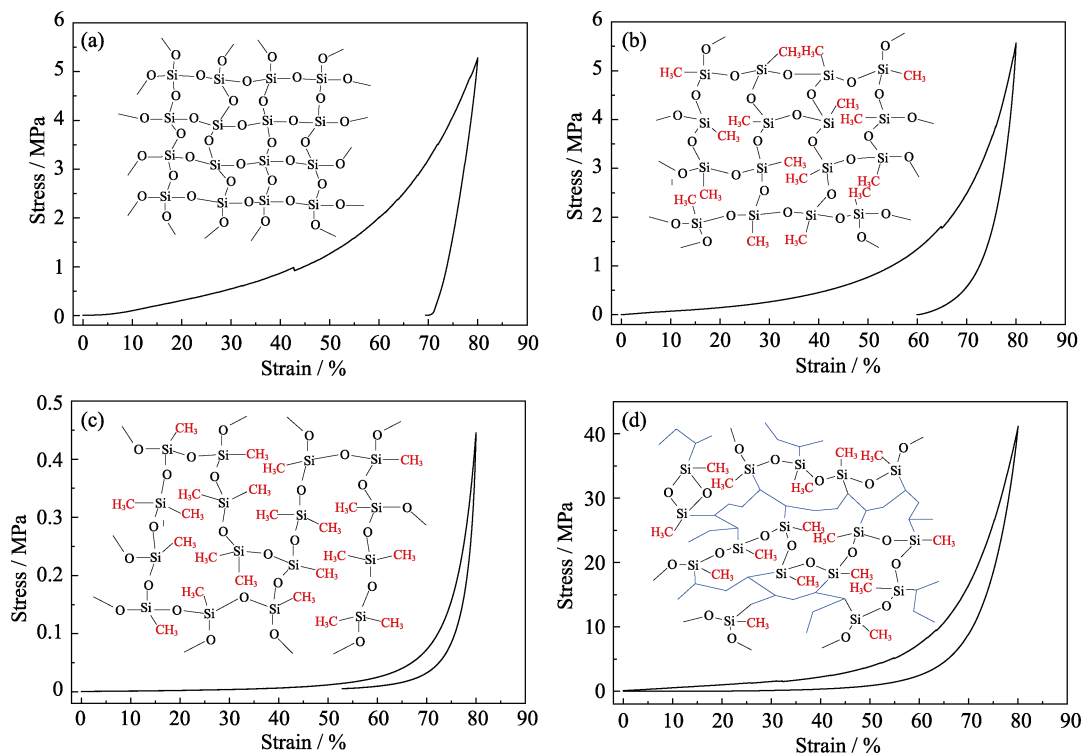


图8 硅系气凝胶的应力应变曲线图

Fig. 8 Stress-strain curves of silicon-based aerogels

(a) Sample 1, (b) Sample 2, (c) Sample 3, (d) Sample 4. Insets in (a–d) show the skeleton structure of corresponding aerogels

始线性段作为测量区间,可得到样品 1~4 的弹性模量依次为 0.71 MPa、0.82 MPa、9.54 kPa、4.51 MPa。由图 8 可知,随着硅系气凝胶骨架结构内有机组分的增多,硅系气凝胶的弹性性能越好。对于样品 1~3,随着引入 $-\text{CH}_3$ 的量依次增多,其骨架结构的有机-无机交联度依次降低;有机-无机交联度的降低会使 $\text{Si}-\text{OH}$ 缩聚后剩余的 $-\text{OH}$ 数量减少,从而避免了样品的不可逆收缩;同时大量的 $-\text{CH}_3$ 均匀分散在硅系气凝胶骨架结构内,当样品受压发生收缩时,甲基间会发生相互排斥使样品产生良好的回弹效果^[14]。由此可知,通过向硅系气凝胶的骨架结构内引入 $-\text{CH}_3$ 可降低其有机-无机交联度,从而提升样品的弹性性能。而对于样品 4,气凝胶的骨架结构内除了引入 $-\text{CH}_3$,还引入了可弯曲的碳氢链,这就进一步增强了样品的弹性性能。样品 4 被压缩至原长的 80%后可完全回弹,是一种力学性能极佳的硅系气凝胶材料。

3 结论

基于无机-有机杂化提升气凝胶力学性能的方法,分别选用 4 种不同的硅源作为前驱体,制得了 4 种有机-无机骨架结构交联度不同的硅系气凝胶材料。结果表明,硅系气凝胶的骨架结构交联度越低,弹性性能越好;同时,有机碳氢链的引入会进一步

提升气凝胶的弹性性能。所制备的硅系气凝胶兼具良好的保温隔热性能,常温热导率在 0.032~0.041 W/(m·K)范围内,热重损失随着骨架结构内有机组分的增多而增大。

参考文献:

- [1] NICOLA H, ULRICH S. Aerogels-airy materials: chemistry, structure, and properties. *Angewandte Chemie International Edition*, 1998, **37(1/2)**: 22–45.
- [2] DU A, ZHOU B, ZHANG Z, *et al.* A special material or new state of matter: a review and reconsideration of the aerogel. *Materials*, 2013, **6(3)**: 941–968.
- [3] DENG Z S, ZHOU B, SHEN J, *et al.* Preparation of SiO_2 aerogel derived from TEOS catalyzed by HF. *Journal of Inorganic Materials*, 1999, **14(4)**: 587–592.
- [4] YAN P, DU A, ZHOU B, *et al.* Mechanical property of silica aerogels reinforced with isocyanate. *Atomic Energy Science and Technology*, 2014, **48(6)**: 1100–1105.
- [5] NGUYEN B N, MEADOR M A B, TOUSLEY M E, *et al.* Tailoring elastic properties of silica aerogels cross-linked with polystyrene. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2009, **1(3)**: 621–630.
- [6] MEADOR M A, WEBER A S, HINDI A, *et al.* Structure-property relationships in porous 3D nanostructures: epoxy-cross-linked silica aerogels produced using ethanol as the solvent. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2009, **1(4)**: 894–906.
- [7] SHIMIZU T, KANAMORI K, NAKANISHI K. Silicone-based organic-inorganic hybrid aerogels and xerogels. *Chemistry-A European Journal*, 2017, **23(22)**: 5176–5187.

- [8] KANAMORI K, AIZAWA M, NAKANISHI K, *et al.* New transparent methylsilsesquioxane aerogels and xerogels with improved mechanical properties. *Advanced Materials*, 2007, **19(12)**: 1589–1593.
- [9] HAYASE G, KANAMORI K, NAKANISHI K. New flexible aerogels and xerogels derived from methyltrimethoxysilane/dimethyldimethoxysilane co-precursors. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, **21(43)**: 17077–17079.
- [10] KANAMORI K, SHIMIZU T, MAENO A, *et al.* Transparent, highly insulating polyethyl- and polyvinylsilsesquioxane aerogels: mechanical improvements by vulcanization for ambient pressure drying. *Chemistry of Materials*, 2016, **28(19)**: 6860–6868.
- [11] ZU G Q, SHIMIZU T, ZHU Y, *et al.* Transparent, superflexible doubly cross-linked polyvinylpolymethylsiloxane aerogel super-insulators via ambient pressure drying. *ACS Nano*, 2018, **12(1)**: 521–532.
- [12] SHIMIZU T, KANAMORI K, KAJI H, *et al.* Transparent ethylene-bridged polymethylsiloxane aerogels and xerogels with improved bending flexibility. *Langmuir*, 2016, **32(50)**: 13427–13434.
- [13] KRUK M, JARONIEC M. Gas adsorption characterization of ordered organic–inorganic nanocomposite materials. *Chemistry of Materials*, 2001, **13(10)**: 3169–3183.
- [14] ZU G Q, SHEN J, ZOU L P, *et al.* Preparation, mechanical properties and thermal properties of elastic aerogels. *Journal of Inorganic Materials*, 2014, **29(4)**: 417–422.
- [15] QIU F X, ZHOU Y M, LIU J Z, *et al.* Study of ^{29}Si MAS NMR spectroscopy and electro-optic property based on polyimide/ SiO_2 . *Photographic Science and Photochemistry*, 2006, **24(1)**: 55–60.