

柔性有机硅气凝胶的制备及其高温无机化转变研究

罗 艺¹, 夏书海², 牛 波², 张亚运², 龙东辉²

(华东理工大学 1. 机械与动力工程学院; 2. 化工学院, 上海 200237)

摘 要: 二氧化硅气凝胶以其低密度、高孔隙率等特性在高温隔热领域显示出广阔的应用前景, 但其脆性和高成本的超临界干燥方式限制了其应用。本研究以乙烯基三甲氧基硅烷(VTMS)和乙烯基甲基二甲氧基硅烷(VMDMS)为前驱体, 通过溶胶凝胶、常压干燥制备了具有高柔性的海绵状有机硅气凝胶, 并研究了前驱体摩尔比对气凝胶微观结构和压缩回弹性能的影响, 以及气凝胶分别在高温有氧和无氧环境中的无机化转变过程。结果表明, 随着前驱体中 VTMS/VMDMS 比例增加, 气凝胶颗粒变小且堆积更紧密, 其压缩回弹性能也随之降低; 在 800 °C 空气氛围中, 气凝胶通过侧基的氧化和主链 Si-O-Si 的断裂、重排转化为无机 SiO₂; 在 800 °C N₂ 氛围中, 气凝胶通过裂解反应转化为无机 SiO₂ 和游离碳的混合物, 1000~1400 °C 进一步处理后 SiO₂ 和游离碳经碳热还原反应生成 SiO₄、SiCO₃、SiC₂O₂ 和 SiC₃O 等不定形的 Si-O-C 结构和少量 β-SiC 纳米线; 经 1200 °C 碳热还原反应生成的 Si-O-C 结构具有最优的耐高温氧化性能, 可为制备耐高温氧化 Si-O-C 气凝胶提供参考。

关 键 词: 有机硅气凝胶; 柔性; 隔热; 高温氧化; 高温裂解

中图分类号: O648 文献标志码: A

Preparation and High Temperature Inorganic Transformation of Flexible Silicone Aerogels

LUO Yi¹, XIA Shuhai², NIU Bo², ZHANG Yayun², LONG Donghui²

(1. School of Mechanical and Power Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 2. School of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Silica aerogels have wide application prospect in high temperature heat insulation due to their low density and high porosity. However, the brittleness and high cost of supercritical drying restrict their application. In this study, spongy silicone aerogels with high flexibility were prepared via Sol-Gel polymerization and atmospheric pressure drying using vinyltrimethoxysilane (VTMS) and vinylmethyltrimethoxysilane (VMDMS) as precursors. The effects of precursor molar ratio on the microstructure and compressive resilience of aerogels, as well as the inorganic transformation process of aerogels in high temperature aerobic and anaerobic environments were studied. The results show that with the increase of VTMS/VMDMS ratio in the precursor, the aerogel particles become smaller and more tightly packed, and the compression resilience of aerogels also decreased. In air at 800 °C, aerogels were transformed into inorganic SiO₂ by oxidation of organic side groups, fracture and rearrangement of main chain Si-O-Si. In N₂ at 800 °C, aerogels were transformed into the mixture of inorganic SiO₂ and free carbon by pyrolysis reaction, and after further treatment at 1000–1400 °C, SiO₂ and free carbon were subjected to carbothermal reduction reaction to form

收稿日期: 2022-03-08; 收到修改稿日期: 2022-05-06; 网络出版日期: 2022-05-27

作者简介: 罗 艺(1993–), 男, 博士研究生. E-mail: sosolyi@163.com

LUO Yi (1993–), male, PhD candidate. E-mail: sosolyi@163.com

通信作者: 龙东辉, 教授. E-mail: longdh@ecust.edu.cn

LONG Donghui, professor. E-mail: longdh@ecust.edu.cn

amorphous Si-O-C structures such as SiO₄, SiCO₃, SiC₂O₂, and SiC₃O, and a small amount of β-SiC nanowires. The Si-O-C structure formed by carbothermal reduction reaction at 1200 °C has optimal high temperature oxidation resistance, which can provide reference for the preparation of pyro-oxidation resistant Si-O-C aerogels.

Key words: silicone aerogel; flexibility; heat insulation; high-temperature oxidation; pyrolysis

气凝胶是一种由纳米粒子或聚合物分子链组成的具备三维纳米结构的多孔材料,具有低密度、高孔隙率、高孔体积和高比表面积等结构特点,显示出优异的光、热、声、电学特性^[1-6],在隔热保温、吸附分离、光电催化、吸声隔音及高能粒子捕获等领域具有广泛的应用价值^[7-9]。其中 SiO₂ 气凝胶作为研究最早也是最为成熟的气凝胶,自 1931 年第一次成功制备以来,经过几十年的发展,其制备方法不断优化更新,但始终未能彻底改善气凝胶自身多孔结构带来的力学性能差(极易破碎开裂)、干燥成本高(超临界干燥)等问题^[10-12]。

为此,研究者开始尝试利用带有机基团的硅氧烷来制备有机硅气凝胶,以改善纯 SiO₂ 气凝胶力学性能差等问题。将甲基、苯基、乙烯基等有机基团引入到 Si-O-Si 的无机骨架中,既增大分子链间的空间,赋予气凝胶一定柔性,又可取代分子中部分未反应完全的亲水羟基,从而有效抑制气凝胶干燥过程中的收缩问题,形成的有机-无机杂化网络兼具有机气凝胶和无机气凝胶的特性^[13]。其中最具代表性的如 Kanamori 等^[14]和 Rao 等^[15]以三官能度的甲基三甲氧基硅烷为前驱体,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。Zu 等^[16]采用甲基乙烯基二甲氧基硅烷为前驱体,在 DTBP 引发剂的作用下先对乙烯基进行聚合,然后再通过溶胶-凝胶方式制备了带甲基的双交联网络结构气凝胶,双交联结构使气凝胶具备优良的力学性能和隔热性能。引入有机基团方式可有效改善 SiO₂ 气凝胶干燥成本高和力学性能差等问题,但同时也会降低气凝胶的耐温性能,尤其是在高温隔热应用领域,其有机组分热解过程及高温无机化转变过程值得深入研究。

本研究基于有机-无机杂化提升气凝胶力学性能的方法,采用含甲基、乙烯基侧链的 VTMS 和 VMDMS 双前驱体制备有机硅气凝胶,探究其微观孔结构的调控方法及其对气凝胶压缩回弹性能的影响。此外,详细分析了气凝胶在有氧和无氧环境下的高温无机化转变过程,并对无氧环境下形成的无定形 Si-O-C 和 SiC 进行了耐高温氧化性能研究,以期有机硅气凝胶的高温应用和耐高温氧化无机气

凝胶的制备提供参考。

1 实验方法

1.1 实验原料

乙烯基三甲氧基硅烷(VTMS)和乙烯基甲基二甲氧基硅烷(VMDMS),购自上海贤鼎生物科技有限公司;冰乙酸、尿素、十六烷基三甲基氯化铵(CTAC),购自上海凌峰化学试剂有限公司。上述原料均为分析纯。

1.2 气凝胶的制备

将 VTMS、VMDMS、CTAC、尿素和稀乙酸加入到烧杯中,并在室温下搅拌 0.5~1 h 得到有机硅溶胶,其中 VTMS 与 VMDMS 的摩尔比为 1、2、3、4。将上述溶胶置于 80 °C 的真空干燥烘箱中凝胶老化 24 h 得到湿凝胶,然后分别用去离子水和乙醇充分洗涤置换湿凝胶 3~5 次,最后在室温下干燥 12~36 h 得到气凝胶。根据前驱体中 VTMS/VMDMS 的摩尔比,分别标记为 V/VM-1、V/VM-2、V/VM-3、V/VM-4。

1.3 分析与检测

采用扫描电子显微镜(NOVA Nano 450)观察样品的微观形貌;利用热导仪(Netzsch HFM 446)测量样品的热导率;利用能谱仪(Avance-300, Bruker)测试样品的固态 ²⁹Si 核磁共振谱;采用电子万能试验机(Instron 3367)测试样品的压缩回弹性能;采用 TG-IR 分析仪分析有机硅气凝胶的裂解产物(SDT Q600 & Spectrum 100),测试温度 30~850 °C,升温速率为 10 °C/min;用 X 射线衍射仪(D/max2550VB/PC)测试样品的晶相。

2 结果与讨论

2.1 气凝胶的制备及其微观结构调控

VTMS/VMDMS 两种前驱体在酸性催化剂(乙酸)作用下进行充分的水解脱醇反应,形成含有大量 Si-OH 的活性中间体,紧接着在尿素高温分解产生的碱性环境下,活性中间体的 Si-OH 发生脱水缩合反应,形成具有三维多孔网状的骨架结构;不同

摩尔比前驱体制备的有机硅气凝胶密度在 $0.12\sim 0.16\text{ g/cm}^3$ 范围, 热导率在 $0.028\sim 0.032\text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ 。图 1(b) 为不同摩尔比 VTMS/VMDMS 制备气凝胶的红外谱图, 1135 和 1039 cm^{-1} 两处的特征峰, 归属于有机硅的主链结构 $\text{Si-O-Si}^{[17]}$, 可以看出随着三官能度 VTMS 比例增大, 硅烷分子间的交联程度增加, 所呈现的 Si-O-Si 红外特征峰也更明显; 此外, 2957 cm^{-1} 处的 $-\text{CH}_3$ 特征峰和 1267 与 817 cm^{-1} 处的 Si-C 特征峰逐渐减弱, 主要是由于 VMDMS 比例降低^[18], 甲基含量减少导致; 在 1604 、 1408 cm^{-1} 处的特征峰归属于乙烯基特有的 C=C 和 $=\text{CH}_2$ 特征峰^[19], 随 VTMS/VMDMS 摩尔比的变化, 乙烯基总量应保持不变, 但乙烯基特征峰却呈减弱趋势, 这可能与硅烷分子间交联程度增加有关。

图 1(c) 为气凝胶的 ^{29}Si NMR 图谱, 在 $\delta=-42$ 和 -89 处出现的双峰分别为硅原子的 D 峰及 T 峰^[20], 所对应的结构分别为 $(\text{CH}_3)(\text{C}=\text{C})\text{Si}(\text{OSi})_2$ 和 $(\text{C}=\text{C})\text{Si}(\text{OSi})_3$ ^[21], 可以看出随 VTMS/VMDMS 摩尔比增大到 2 以上, 硅烷交联网络中的 $(\text{CH}_3)(\text{C}=\text{C})\text{Si}(\text{OSi})_2$ 和 $(\text{C}=\text{C})\text{Si}(\text{OSi})_3$

两种结构比例开始趋于稳定。综合红外和核磁谱图可知, 两种前驱体进行了充分的杂化反应, 推测其交联结构如图 1(a) 所示。

图 1(d~g) 为不同摩尔比 VTMS/VMDMS 制备气凝胶的 SEM 照片, 由图可知, 随着 VTMS/VMDMS 摩尔比增大, 气凝胶颗粒逐渐减小, 且颗粒间堆积更紧密, 但摩尔比增大到 2 以上, 这种变化趋势并不明显, 这与硅烷分子间的交联结构有关。结合前驱体溶胶-凝胶过程示意图(图 1(a))可知, VTMS 含有三个可水解官能团, 水解得到的高活性中间产物进行分子间的脱水缩合反应, 会形成初级凝胶粒子, 而初级凝胶粒子生长到一定大小就会发生链终止, 因此初级凝胶粒子较小; 而 VMDMS 仅含两个可水解官能团, 前驱体经过水解后, Si-O-Si 主链可进行二维拓展, 因此形成的初级凝胶粒子较大。较小的初级凝胶粒子相互缠绕形成的三维网络结构比较紧密, 颗粒间孔隙比较小; 而较大初级粒子形成的三维网络结构比较疏松, 颗粒间孔隙较大。上述分析与图 1(c) 核磁分析结果相对应, 当

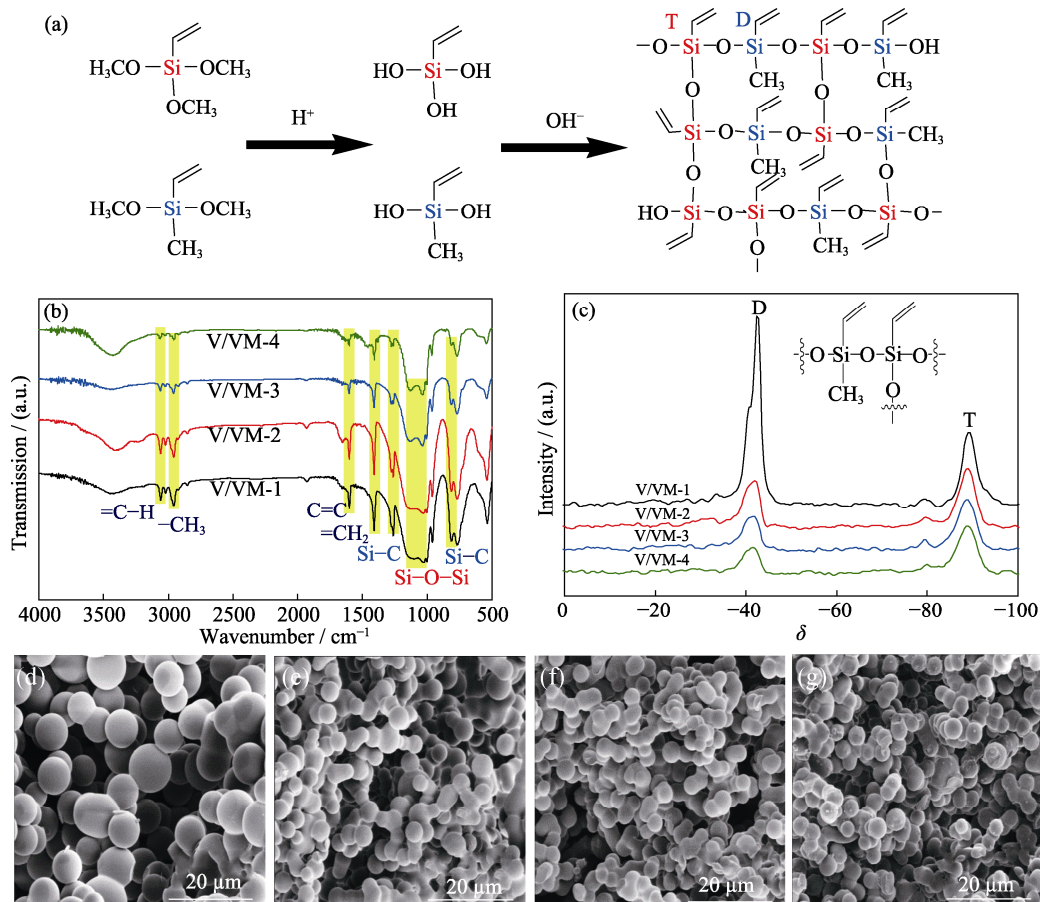


图 1 溶胶-凝胶过程示意图(a), 气凝胶样品的红外谱图(b)、核磁谱图(c)和 SEM 照片(d~g)

Fig. 1 Schematic diagram of Sol-Gel process (a), IR spectra (b), NMR spectra (c) and SEM images (d-g) of aerogel samples

Molar ratios of VTMS/VMDMS for aerogels (d-g) are 1, 2, 3, 4, respectively

VTMS/VMDMS 摩尔比值增大到 2 以上, D 峰所对应的 $(\text{CH}_3)(\text{C}=\text{C})\text{Si}(\text{OSi})_2$ 二维拓展结构趋于稳定, 因此气凝胶微观形貌变化也趋于稳定。

2.2 气凝胶的压缩回弹性能

图 2(a)所示为气凝胶样品(17 mm×17 mm×21.5 mm)经过 10 次循环压缩的应力-应变曲线, 压缩应变量为 50%。由图可知, 经 10 次循环压缩后气凝胶未出现坍塌或变形, 去除压力后均能很好地恢复原始尺寸。此外, 随 VTMS/VMDMS 摩尔比从 1 增大到 4, 气凝胶的应力呈现先增加后减小的趋势, 其中样品 V/VM-3 应力最大, 为 0.0256 kPa。应力的变化趋势可以归因于气凝胶的微观结构变化: 随着三官能度前驱体相对摩尔比例的增加, 气凝胶颗粒呈现减小趋势, 颗粒间堆积紧密, 形成的三维网状骨架强度增大, 因此在外力压缩下应力增加。继续

增加三官能度前驱体的比例, 气凝胶的颗粒堆积更加致密, 三维网状骨架开始失去柔韧性, 导致外力压缩下回弹性能下降^[22]。

图 2(b)为样品 V/VM-3 的 1、2、5 和 10 次重复压缩试验的应力-应变曲线, 每次压缩应变设定为 50%。可以看出, 随着压缩次数从 1 增加到 10, 对应 50%应变的应力仅从 0.027 kPa 降到 0.025 kPa, 说明多次循环压缩并没有破坏气凝胶的空间结构, 气凝胶基本恢复原状, 并保持良好的弹性性能。

2.3 气凝胶的高温结构演变

2.3.1 空气氛围

实验通过 TG-IR 联用形式探测气凝胶在 30~800 °C(空气气氛)范围内热解气的生成情况, 以此探究气凝胶在空气氛围下的高温结构演变过程。图 3(a)为气凝胶样品 V/VM-3 在空气氛围下的

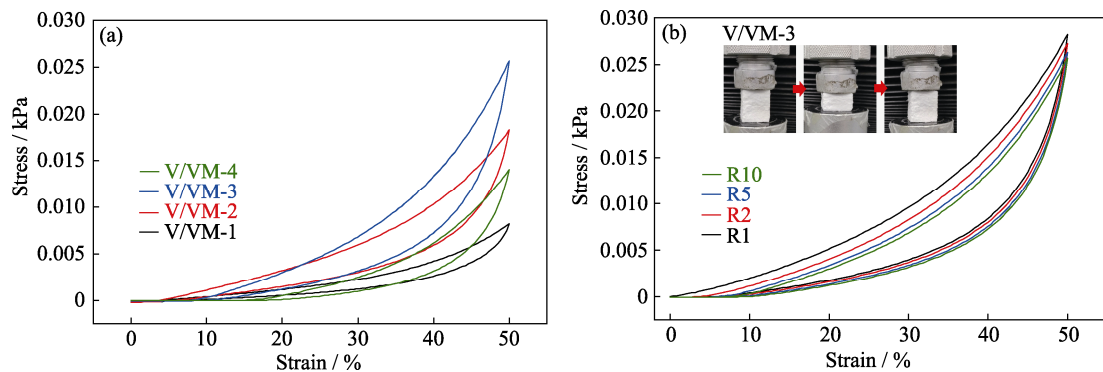


图 2 气凝胶样品的循环压缩应力-应变曲线

Fig. 2 Cyclic compression stress-strain curves of aerogels

(a) Stress-strain curves after 10-cycle compression; (b) Cyclic compression stress-strain curves of sample V/VM-3
Colorful figures are available on website

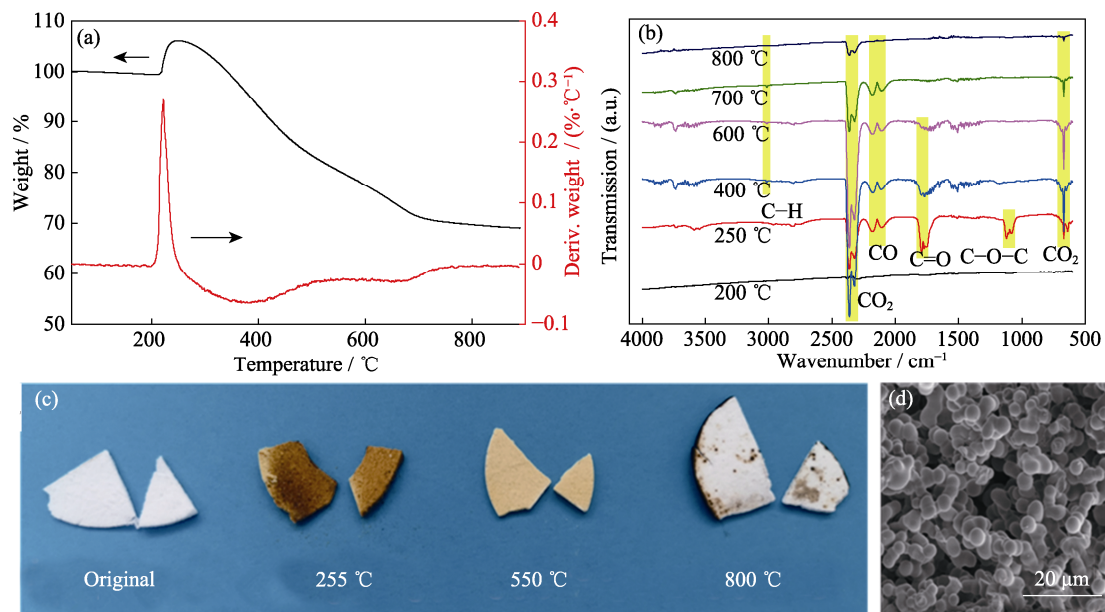


图 3 样品 V/VM-3 在空气氛围下的 TG-IR 谱图(a, b), 经不同温度处理后的实物图(c)和在 800 °C 处理后的 SEM 照片(d)
Fig. 3 (a, b) TG-IR spectra of sample V/VM-3 tested in air; (c) Photographs of sample V/VM-3 after heat-treated at different temperatures; (d) SEM image of sample V/VM-3 after heat-treated at 800 °C

TG-DTG 曲线。由 TG 曲线可知, 样品在 210~255 °C 范围内出现一个氧化还原峰, 质量增加约 5%, 结合 250 °C 裂解气红外曲线(图 3(b)), 在 1797 和 1121 cm^{-1} 处分别出现了 C=O 和 C-O-C 的吸收峰, 初步分析这一阶段主要发生了乙烯基的氧化还原反应^[23], 生成了部分高活性碳氧中间产物, 并伴随少量 CO 和 CO₂ 裂解气; 随着温度升高, 大量中间产物被继续氧化成 CO、CO₂、H₂O 等小分子物质释放, 导致质量快速下降; 到 400 °C 时, 裂解气红外曲线在 3017 cm^{-1} 处出现 C-H 的特征峰, 且 C=O 和 C-O-C 的吸收峰基本消失, 说明此时有机硅侧链上的 -CH₃ 等有机基团被氧化分解成碳氢类小分子物质, 而乙烯基的氧化过程基本结束, 此时释放的大量 CO、CO₂、H₂O 等气体主要源于游离碳和裂解中间产物氧化, 此过程伴随着主链 Si-O-Si 断裂和重排, 质量继续减小。到 700 °C 时, 甲基和中间产物氧化分解、游离碳氧化开始减少, 直到 800 °C 有机

部分的氧化基本完成, 气凝胶转化为无机 SiO₂ 气凝胶, 其残重保持在 69% 左右。

图 3(c) 分别为样品 V/VM-3 在 255、550 和 800 °C 高温处理前后的实物图。结合前述对气凝胶的高温氧化过程分析可知, 255 °C 处理后样品由白变黑是由气凝胶中乙烯基氧化裂解生成游离碳引起的; 温度进一步升高后样品变黄说明游离碳大量氧化挥发, 有机组分被进一步高温氧化; 800 °C 处理后样品基本变为白色, 说明硅气凝胶已基本转化为无机 SiO₂ 气凝胶。图 3(d) 为样品 V/VM-3 在 800 °C 处理后的 SEM 照片, 可以看出气凝胶在整个高温变化过程中微观结构形貌基本保持不变, 三维网络堆积结构依然保持完整, 展现出良好的耐高温氧化性能。

2.3.2 氮气氛围

同样采用 TG-IR 联用形式探测气凝胶在 30~800 °C (氮气气氛) 范围内裂解气的生成情况。图 4(a)

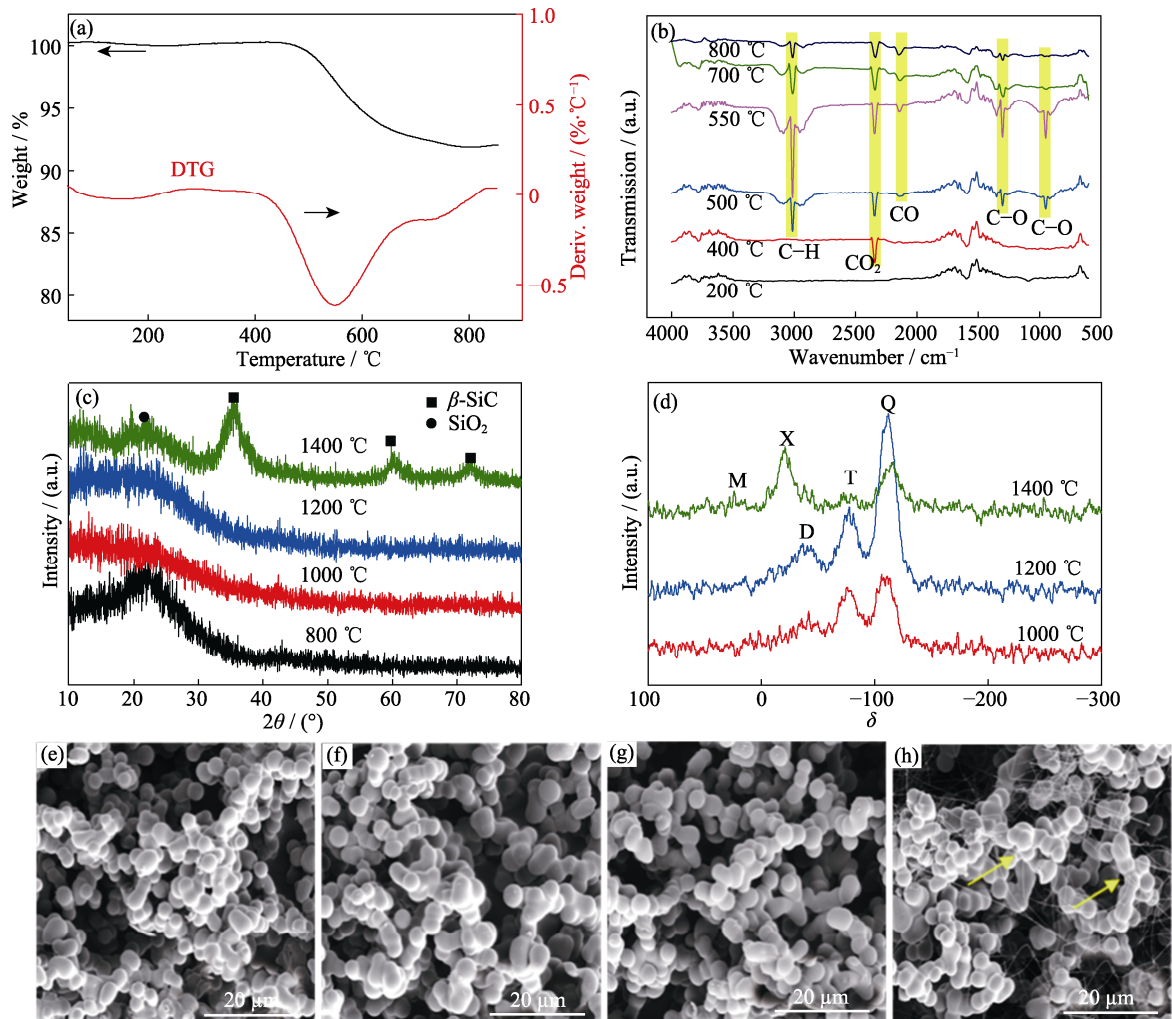


图 4 样品 V/VM-3 在 N₂ 氛围下的 TG-IR 谱图(a, b), 在不同温度处理后的 XRD 谱图(c)、核磁谱图(d)和 SEM 照片(e~h)

Fig. 4 (a, b) TG-IR spectra of sample V/VM-3 under N₂ atmosphere; (c) XRD patterns, (d) NMR spectra and (e-h) SEM image of sample V/VM-3 after heat-treated at different temperatures
(e) 800 °C; (f) 1000 °C; (g) 1200 °C; (h) 1400 °C

为样品 V/VM-3 的 TG-DTG 曲线, 图 4(b)为样品 V/VM-3 在升温过程中裂解气的红外谱图。由图可知, 200 °C 时, 裂解气在 3780 cm^{-1} 处出现了水羟基伸缩振动峰, 在 $3500\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 和 $1300\sim 1800\text{ cm}^{-1}$ 附近出现明显的毛刺状吸收峰, 这是样品中的水分对红外吸收峰的干扰所致^[24]。当温度升至 400 °C, 在 2342 cm^{-1} 处出现明显 CO_2 特征峰, 这是由少量未完全水解的甲氧基高温裂解产生的^[25], 但样品未出现明显失重。从 480 °C 开始样品质量开始迅速下降, 结合图 4(b)中 500 °C 裂解气红外曲线可知, 有机侧链裂解反应和主链的断裂重排开始全面发生, 在 3017 cm^{-1} 附近出现 C-H 吸收峰, 说明此时甲基等侧链已经裂解为甲烷等低分子烃类物质^[26]; 此外, 在 1296 和 948 cm^{-1} 处出现了 C-O 吸收峰, 说明此时主链中的 Si-O-Si 开始断裂, 和有机侧链反应生成一些碳氧类的中间产物^[27]以及少量 CO。升到 550 °C 时, 裂解反应达到顶峰, 此时碳氢和碳氧类的裂解产物含量达到最大, 这与图 4(a)所示 DTG 曲线对应。随着温度进一步升高, 裂解反应速率开始下降, 升至 700 °C 时基本没有碳氧类中间产物的挥发, 升到 800 °C 时裂解过程进入收尾阶段, 尽管仍有少量 CH_4 、 CO_2 、CO 和低分子烃类物质在缓慢释放, 但其残重已基本稳定在 92% 左右。

实验进一步探究了气凝胶在更高温度的高温结构变化。将气凝胶样品 V/VM-3 分别置于 800、1000、1200 和 1400 °C 的 N_2 环境中碳化 2 h, 图 4(c, d) 为碳化后样品的 XRD 和核磁谱图。由 XRD 谱图可知, 经 800 °C 碳化后的样品在 $2\theta=22^\circ$ 处出现明显 SiO_2 特征峰, 说明 800 °C 处理后的有机硅气凝胶已基本转化为无机 SiO_2 , 结合处理前后实物图(图5)表明除无机 SiO_2 以外, 还残余大量游离碳使样品呈黑色。而经 1000 和 1200 °C 处理后样品的 SiO_2 特征峰基本消失, 在核磁谱图的 $\delta=-111, -77, -41$ 处分别出现 Si 原子的 Q 峰、T 峰和 D 峰, 分别对应 SiO_4 、 SiCO_3 和 SiC_2O_2 的硅氧碳无定形结构, 可以推测在 1000~1200 °C (N_2) 环境下, 无机结晶态的 SiO_2 会首先转化为无定形态 SiO_4 结构, 然后与游离碳发生碳热还原反应, 使碳原子取代 SiO_4 中的 1~2 个氧原

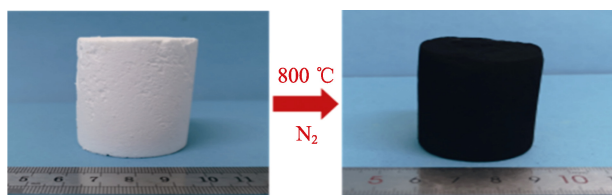


图 5 碳化前后样品 V/VM-3 的照片

Fig. 5 Pictures of sample V/VM-3 before and after carbonization

子而形成 SiCO_3 和 SiC_2O_2 两种 Si-O-C 结构, 且温度越高这种反应趋势越明显。1400 °C 处理后, 样品在 $2\theta=35.66^\circ, 60.29^\circ, 72.29^\circ$ 处出现明显的 $\beta\text{-SiC}$ 晶体特征峰^[28-29], 结合核磁谱图结果发现在 $\delta=-20$ 处出现明显的 X 峰, 对应 SiC 结构, 并在 $\delta=-23$ 处出现了与 SiC_3O 结构对应的微弱 M 峰, 由此可以断定 1400 °C 高温下, 碳热还原反应进一步加剧, 使碳原子取代 SiO_4 中的 3~4 个氧原子而生成 SiC_3O 和 $\beta\text{-SiC}$ 。结合 SEM 照片发现, 处理温度低于 1200 °C 时, 气凝胶微观形貌变化不大, 依然保持良好的颗粒堆积结构; 而 1400 °C 处理后气凝胶的颗粒略有减小, 颗粒间出现了大量丝状 SiC 纳米线^[30], 与前文分析结果对应。

2.4 无机 Si-O-C 气凝胶的抗氧化性能

将上述经过 800、1000、1200 和 1400 °C 处理后具有 Si-O-C 结构和 $\beta\text{-SiC}$ 纳米线的无机气凝胶分别命名为 T800、T1000、T1200 和 T1400, 通过测试空气氛围下的 TG 曲线探究了几种不同无机气凝胶的耐高温氧化性能, 结果如图 6 所示。样品 T800 是无机 SiO_2 和游离碳的混合物, 630 °C 以下的缓慢失重是由游离碳吸附的水及氢氧化合物挥发引起的, 在 630 °C 左右发生游离碳氧化而导致急剧失重, 到 800 °C 左右游离碳烧蚀殆尽其热重趋于稳定。而样品 T1000 由于碳热还原反应消耗掉部分游离碳, 使 630 °C 上下的失重都减少。样品 T1200 中几乎所有游离碳都通过碳热还原反应生成了稳定的 SiO_4 、 SiCO_3 和 SiC_2O_2 结构, 所以其热失重最小, 仅为 4%。样品 T1400 由于含吸水性较强的 $\beta\text{-SiC}$, 所以升温初期失重较明显, 升至 560 °C 出现的快速失重主要是由于 SiC_3O 氧化引起的; 升至 640 °C 左右样品失重开始减缓, 这可能是由于 $\beta\text{-SiC}$ 纳米线的比表面积高, 在有氧环境中的氧化反应性大大增强, 在较低温度下就被氧化为无机 SiO_2 而引起增重, 使样品整体失重减缓^[31]。

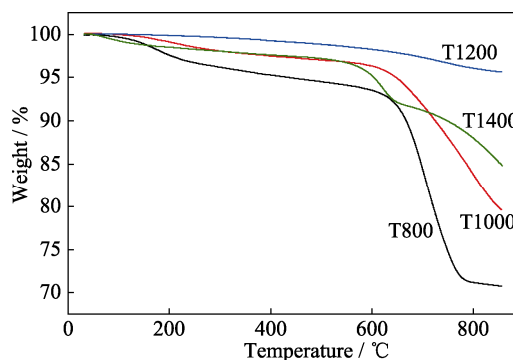


图 6 无机 Si-O-C 气凝胶的 TG 曲线

Fig. 6 TG curves of inorganic Si-O-C aerogels

图 7 为 T800、T1000、T1200 和 T1400 四个样品经 800 °C 氧化处理后的 XRD 谱图。样品 T800 由于游离碳的氧化挥发, 无机 SiO₂ 纯度提高使其 XRD 特征峰更明显; 样品 T1000 和 T1200 在氧化处理后也出现微弱的 SiO₂ 特征峰, 这是由于样品 Si-O-C 结构中含有的极少量 SiC₃O 氧化生成 SiO₂ 导致的; T1400 在氧化处理后, β -SiC 峰已基本消失, 并出现明显 SiO₂ 特征峰, 说明 β -SiC 及 SiC₃O 在热处理过程中被氧化成无机 SiO₂, 这与热重结果对应。另外通过 800 °C 氧化处理后 T1400 样品的 SEM 照片也可以发现, β -SiC 纳米线在氧化热处理后基本消失, 只残余原始的颗粒堆积结构。

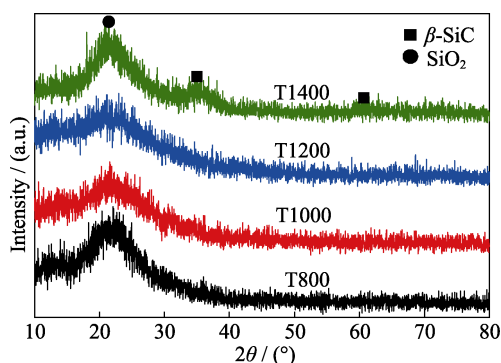


图 7 无机 Si-O-C 气凝胶在 800 °C 氧化处理后的 XRD 谱图
Fig. 7 XRD patterns of inorganic Si-O-C aerogels after oxidized at 800 °C

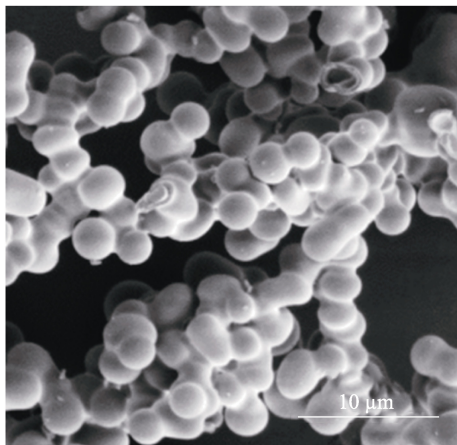


图 8 样品 T1400 经 800 °C 氧化处理后的 SEM 照片
Fig. 8 SEM image of sample T1400 after oxidized at 800 °C

3 结论

基于有机-无机杂化改善气凝胶力学性能的方法, 以乙烯基三甲氧基硅烷(VTMS)和乙烯基甲基二甲氧基硅烷(VMDMS)为硅源, 制备了柔性良好的有机硅气凝胶, 研究了其微观孔结构的调控方法和高温无机化转变过程, 结果表明:

1)前驱体中三官能度的 VTMS 比例增加有助于提高气凝胶分子网络中 Si-O-Si 交联程度, 使气凝胶颗粒减小且堆积更紧密, 其压缩回弹性能也随之降低。

2)在空气氛围下气凝胶从 210 °C 开始发生乙烯基氧化, 约 400 °C 发生甲基的氧化, 随温度进一步升高主链 Si-O-Si 断裂、重排, 到 800 °C 气凝胶基本被氧化为无机 SiO₂, 残重约 69%。

3)在 N₂ 氛围下气凝胶从 480 °C 开始发生有机侧链裂解; 到 800 °C 裂解基本完成, 残余 SiO₂ 和游离碳达 92%; 1000~1200 °C 进一步处理后 SiO₂ 和游离碳经碳热还原反应生成 SiO₄、SiCO₃ 和 SiC₂O₂ 等无定形的 Si-O-C 结构; 1400 °C 碳热还原反应进一步发生, 生成 SiC₃O 结构和少量 β -SiC 纳米线。

4)经 1200 °C 碳化处理后的气凝胶可形成具有良好耐高温氧化性能的 Si-O-C 结构, 可为制备耐高温氧化无机气凝胶提供参考。

参考文献:

- [1] SONG J W, CHEN C J, YANG Z, *et al.* Highly compressible, anisotropic aerogel with aligned cellulose nanofibers. *ACS Nano*, 2018, **12**(1): 140.
- [2] HAN X, HASSAN K T, HARVEY A, *et al.* Bioinspired synthesis of monolithic and layered aerogels. *Advanced Materials*, 2018, **30**(23): 1706294.
- [3] OU H H, YANG P J, LIN L H, *et al.* Carbon nitride aerogels for the photoredox conversion of water. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, **56**(36): 10905-10910.
- [4] CAI B, SAYEVICH V, GAPONIK N, *et al.* Emerging hierarchical aerogels: self-assembly of metal and semiconductor nanocrystals. *Advanced Materials*, 2018, **30**(33): 1707518.
- [5] KHALILY M A, EREN H, AKBAYRAK S, *et al.* Facile synthesis of three-dimensional Pt-TiO₂ nano-networks: a highly active catalyst for the hydrolytic dehydrogenation of ammonia-borane. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, **55**(40): 12257-12261.
- [6] HAGEDORN K, LI W, LIANG Q J, *et al.* Catalytically doped semiconductors for chemical gas sensing: aerogel-like aluminum-containing zinc oxide materials prepared in the gas phase. *Advanced Functional Materials*, 2016, **26**(20): 3424-3437.
- [7] NICOLA H, ULRICH S. Aerogels-airy materials: chemistry, structure, and properties. *Angewandte Chemie International Edition*, 1998, **37**(1/2): 22-45.
- [8] BEAMISH J, HERMAN T. Adsorption and desorption of helium in aerogels. *Physica B Condensed Matter*, 2003, **329**: 340-341.
- [9] BELLUNATO T, BRAEM A, BUZYKAEV A R, *et al.* Aerogel as cherenkov radiator for rich detectors. *Nuclear Inst & Methods in Physics Research A*, 2003, **502**(1): 227-230.
- [10] KISTLER S S. Coherent expanded aerogel jellies. *Nature*, 1931, **127**(3211): 741.
- [11] 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.
- [12] HE F, YU W J, FANG M H, *et al.* An overview on silica aerogels

- synthesized by siloxane co-precursors. *Journal of Inorganic Materials*, 2015, **30(12)**: 1243–1253.
- [13] NADARGI D Y, LATTHE S S, HIRASHIMA H, *et al.* Studies on rheological properties of methyltriethoxysilane (MTES) based flexible superhydrophobic silica aerogels. *Microporous & Mesoporous Materials*, 2009, **117(3)**: 617–626.
- [14] 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.
- [15] RAO A V, BHAGAT S D, HIRASHIMA H, *et al.* Synthesis of flexible silica aerogels using methyltrimethoxysilane (MTMS) precursor. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2006, **300(1)**: 279–285.
- [16] ZU G Q, SHIMIZU T, KANAMORI K, *et al.* Transparent, superflexible doubly cross-linked polyvinylpolymethylsiloxane aerogel superinsulators *via* ambient pressure drying. *ACS Nano*, 2018, **12(1)**: 521–532.
- [17] 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.
- [18] HONG J Y, BAK B M, WIE J J, *et al.* Reversibly compressible, highly elastic, and durable graphene aerogels for energy storage devices under limiting conditions. *Advanced Functional Materials*, 2015, **25(7)**: 1053–1062.
- [19] HAYASE G, KANAMORI K, HASEGAWA G, *et al.* A superamphiphobic macroporous silicone monolith with marshmallow-like flexibility. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, **52(41)**: 10788–10791.
- [20] 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/SiO₂. *Photographic Science and Photochemistry*, 2006, **24(1)**: 55–60.
- [21] SHIMIZU T, KANAMORI K, MAENO A, *et al.* Transparent ethylene-bridged polymethylsiloxane aerogels and xerogels with improved bending flexibility. *Langmuir*, 2016, **32(50)**: 13427–13434.
- [22] ZHANG Z, WANG X D, SHEN J. Effect of organic-inorganic crosslinking degree on the mechanical and thermal properties of aerogels. *Journal of Inorganic Materials*, 2020, **35(4)**: 454–460.
- [23] ZU G Q, KANAMORI K, WANG X D, *et al.* Superelastic triple-network polyorganosiloxane-based aerogels as transparent thermal superinsulators and efficient separators. *Chemistry of Materials*, 2020, **32(4)**: 1595–1604.
- [24] NAZERAN N, MOGHADDAS J. Synthesis and characterization of silica aerogel reinforced rigid polyurethane foam for thermal insulation application. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2017, **461**: 1–11.
- [25] ZHANG Z, WANG X D, ZU G Q, *et al.* Resilient, fire-retardant and mechanically strong polyimide-polyvinylpolymethylsiloxane composite aerogel prepared *via* stepwise chemical liquid deposition. *Materials & Design*, 2019, **183**: 108096.
- [26] CHEN Z Q, CHEN Y F, LIU H B. Pyrolysis of phenolic resin by TG-MS and FTIR analysis. *Advanced Materials Research*, 2013, **631-632**: 104–109.
- [27] 金晶, 徐晓秋, 杨雄发, 等. 聚硅氧烷热稳定性研究进展. *化工新型材料*, 2010, **38(1)**: 17–19.
- [28] HUANG D M, GUO C N, ZHANG M Z, *et al.* Characteristics of nanoporous silica aerogel under high temperature from 950 °C to 1200 °C. *Materials & Design*, 2017, **129**: 82–90.
- [29] YANG G X, BISWAS P. Computer simulation of the aggregation and sintering restructuring of fractal-like clusters containing limited numbers of primary particles. *Journal of Colloid & Interface Science*, 1999, **211(1)**: 142–150.
- [30] LI X K, LIU L, ZHANG Y X, *et al.* Synthesis of nanometre silicon carbide whiskers from binary carbonaceous silica aerogels. *Carbon*, 2001, **39(2)**: 159–165.
- [31] MA J, YE F, LIN S J, *et al.* Large size and low density SiOC aerogel monolith prepared from triethoxyvinylsilane/tetraethoxysilane. *Ceramics International*, 2017, **43(7)**: 5774–5780.