

甲基三甲氧基硅烷对块状 SiO₂ 气凝胶性能和结构的影响

吴国友¹, 余煜玺^{1,2}, 程 璇^{1,2}, 张 颖^{1,2}

(1. 厦门大学材料学院材料科学与工程系; 2. 福建省特种先进材料重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘 要: 以正硅酸乙酯(tetraethoxysilane, TEOS)为硅源, 甲基三甲氧基硅烷(methyltrimethoxysilane, MTMS)为改性剂, 无水乙醇(ethanol, EtOH)为溶剂, 通过溶胶-凝胶法制备了 SiO₂ 湿凝胶, 并经过超临界干燥得到了 SiO₂ 气凝胶。利用 N₂ 吸脱附测试、红外光谱、热重-差热分析、扫描电镜、高分辨透射电镜、接触角测试等手段对气凝胶的基本性能、表面基团、热稳定性、微观形貌结构进行了研究。结果表明: 以 TEOS, MTMS, EtOH, H₂O 的摩尔比为 1:0.3:15:4 制得的改性气凝胶为轻质疏水块状固体材料, 密度为 0.1 g/cm³, 比表面积为 1070 m²/g, 孔隙率为 95.5%。经 MTMS 改性后 SiO₂ 气凝胶的比表面积、孔体积和孔隙率更大, 密度更低, 其疏水耐温性从 250 °C 提高到 500 °C 以上。

关键词: 二氧化硅气凝胶; 共前驱体法; 甲基三甲氧基硅烷; 疏水性

中图分类号: O482.3 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2009)07-1206-06

STRUCTURE AND PROPERTIES OF MONOLITHIC SILICA AEROGELS BY METHYLTRIMETHOXYSILANE

WU Guoyou¹, YU Yuxi^{1,2}, CHENG Xuan^{1,2}, ZHANG Ying^{1,2}

(Department of Materials Science and Engineering, College of Materials, Xiamen University; 2. Fujian Key Laboratory of Advanced Materials, Xiamen 361005, Fujian, China)

Abstract: The monolithic hydrophobic silica aerogels were synthesized *via* supercritical drying of wet gels that were obtained using the sol-gel co-precursor method with tetraethoxysilane (TEOS) as a precursor, methyltrimethoxysilane (MTMS) as modifiers and ethanol (EtOH) as a solvent. The physical properties, surface functional groups, thermal stability, microstructure and morphology of silica aerogels were studied by nitrogen adsorption/desorption tests, Fourier transform infrared spectroscopy, thermogravimetric and differential thermal analysis, scanning electron microscopy, high resolution transmission electron microscopy and contact angle measurement. The silica aerogels, prepared with a mole ratio of TEOS, MTMS, EtOH, H₂O constant at 1:0.3:15:4, is a mesoporous hydrophobic materials with a specific surface area of 1070 m²/g, a density of 0.1 g/cm³ and a porosity of 95.5%. The silica aerogels with MTMS as co-precursor has a greater specific surface area, pore volume and porosity but lower density than those of aerogels without surface modification, and the hydrophobicity is up to 500 °C.

Key words: monolithic silica aerogels; co-precursor; methyltrimethoxysilane; hydrophobicity

SiO₂ 气凝胶可由溶胶-凝胶法合成, 在超临界或非超临界干燥工艺条件下制得, 是一种轻质、多孔、非晶态纳米级固体材料, 连续的三维空间网络结构可在纳米尺度控制和剪裁。SiO₂ 气凝胶具有较高的比表面积(500~1 500 m²/g)、大的孔隙率(80%~99.8%)、低的热导率[约 0.01 W/(m·K)]、极低的介电系数(1.0~2.0)、低的折射系数(约 1.05)以及低密度

等优越性能,^[1-3] 使 SiO₂ 气凝胶在化学、电学、热学、光学等领域都有潜在的应用价值, 是一种新型的功能材料, 特别是在热绝缘隔热材料、低介电材料、气体吸附和分离膜、化工催化剂及载体等方面具有广阔的应用前景。^[4-8]

亲水性气凝胶的孔洞表面由于—OH 基团吸附环境中的水分破坏气凝胶的 Si—O—Si 结构, 容易使

收稿日期: 2008-11-11。 修改稿收到日期: 2008-12-21。

基金项目: 特种先进材料福建省重点实验室(2006L2003)资助项目。

第一作者: 吴国友(1983—), 男, 博士研究生。

通讯作者: 余煜玺(1974—), 男, 副教授, 硕士研究生导师;

程 璇(1963—), 女, 教授, 博士研究生导师。

Received date: 2008-11-11. Approved date: 2008-12-21.

First author: WU Guoyou (1983-), male, postgraduate for doctor degree.

E-mail: gywu0420@xmu.edu.cn

Correspondent author: YU Yuxi (1974-), male, associate professor;

CHENG Xuan (1963-), female, professor.

E-mail: yu_heart@xmu.edu.cn; xcheng@xmu.edu.cn

气凝胶网络孔洞结构坍塌, 造成了骨架结构不稳定。^[9] 因此, 使气凝胶孔表面显现出疏水性, 不仅可以有效抵制水分对结构的影响, 更能延长气凝胶的使用寿命。引入疏水基团来替代表面亲水—OH 基团是一种比较有效的方法, 目前有后表面改性法^[10]和共前驱体法^[11]两种方法。后表面改性法是利用多组元的改性剂对湿凝胶进行多步溶剂交换和表面改性; 共前驱体法是在形成凝胶之前通过添加带有疏水基团(如: —CH₃, —C₂H₅ 等)的共前驱体与反应物共同反应, 最终使疏水基团能够充分分布在整个凝胶结构中, 样品内部形成稳定的疏水化学键, 这些基团主要由带烷基、芳烃基或烷氧基的硅烷引入并起到改性作用。^[12]

基于共前驱体法改性原理, 通过溶胶-凝胶技术结合超临界干燥工艺制备了超疏水性的纳米多孔 SiO₂ 气凝胶。探讨了共前驱体甲基三甲氧基硅烷(methyltrimethoxysilane, MTMS)对 SiO₂ 气凝胶性能和结构的影响。

1 实 验

1.1 SiO₂ 湿凝胶的合成

以正硅酸乙酯(tetraethoxysilane, TEOS)、蒸馏水(H₂O)为原料, 无水乙醇(ethanol, EtOH)为溶剂, MTMS 为改性剂, 盐酸(HCl)和氨水(NH₃·H₂O)为催化剂, 采用酸碱两步催化溶胶-凝胶共前驱体法制备 SiO₂ 湿凝胶。通过对主要合成参数进行正交实验优化后, 确定原料 TEOS, MTMS, EtOH, H₂O 的摩尔比为 1:0.3:15:4, 催化剂的浓度均为 1 mol/L。工艺流程见图 1。

为了对比, 按以上配比制备了一组未加 MTMS 的 SiO₂ 湿凝胶, 湿凝胶形成后, 静置 1 d 增强网络结构。

1.2 老化及超临界干燥工艺过程

室温下, 用 EtOH 对湿凝胶进行初步老化和溶剂交换处理, 老化时间为 3 d, 每隔 1 d 溶剂交换 1 次。老化后的样品进行干燥处理, 干燥前先向高压釜中加适量 EtOH 作为干燥介质, 使湿凝胶样品完全浸在其中, 盖上釜盖后, 首先通入氮气排除高压釜中空气并适当加压; 接着以 8 °C/h 的速率升温到 220 °C, 保温 2 h, 再以 3 °C/h 升到 250 °C, 保温 6 h 后缓慢放气, 放气速率为 0.1 MPa/min, 直到压力为常压, 然后用氮气向釜中吹扫 15 min, 排除残留 EtOH 气体, 并自然降温到室温, 最后开启高压釜, 取出块状 SiO₂ 气凝胶。

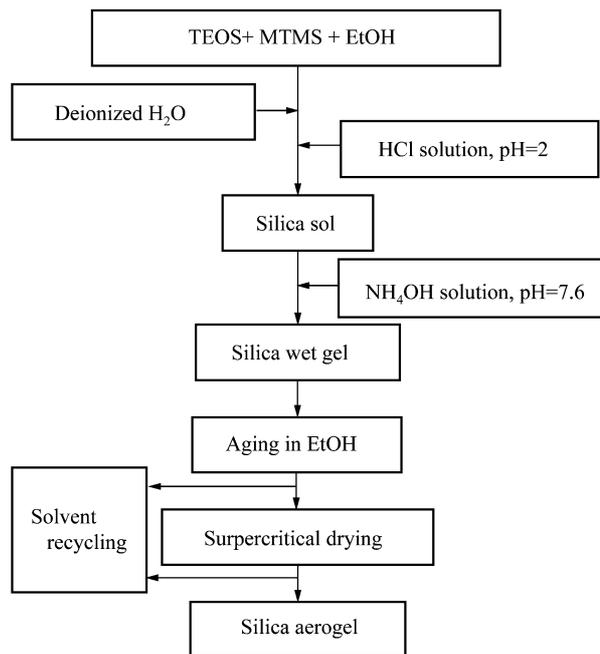


图 1 制备 SiO₂ 气凝胶的工艺流程图

Fig.1 Process flowchart of preparing SiO₂ gel

TEOS—Tetraethoxysilane; MTMS—Methyltrimethoxysilane; EtOH—Ethanol

1.3 SiO₂ 气凝胶的表征

使用精度为 10⁻⁴ g 的电子天平称量已知体积的气凝胶质量, 利用公式

$$\rho = m/V \quad (1)$$

计算气凝胶密度, 孔隙率 P 由下式计算:

$$P = (1 - \rho_b/\rho_s) \times 100 \quad (2)$$

其中: ρ_b 为样品的密度; ρ_s 为 SiO₂ 理论密度, $\rho_s=2.2$ g/cm³。通过 N₂ 吸附脱附仪 (TRISTAR3000, 美国 Micromeritics 公司产), 采集脱附曲线数据并利用标准 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 原理计算气凝胶的比表面积; 采用 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 计算方法求得气凝胶的孔径分布和平均孔径, 测试前样品先在 300 °C 抽气热处理 3 h, 测试温度为 77.3 K。采用 Nicolet Avatar360 Fourier 变换红外 (Fourier transform infrared, FTIR) 光谱仪 (美国 Nicolet 公司) 进行红外光谱测试, 采用溴化钾粉末压片方法, 波数范围为 400~4000 cm⁻¹。采用 NETZSCH 热分析仪对气凝胶进行热分析 (thermogravimetric-differential thermal analysis, TG-DTA), 测试条件为空气气氛, 升温速度 10 °C/min, 由室温到 700 °C; 运用德国里奥电镜有限公司产的 LEO-1530 场发射扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 和日本电子公司加速电压为 200 kV 的 JEM-2100 场发射高分

辨透射电子显微镜(high resolution transmission electron microscopy, HRTEM)表征 SiO₂ 气凝胶的微观形貌和孔隙结构。

2 结果及讨论

2.1 N₂ 吸附脱附等温线特征

图 2 比较了未改性和加 MTMS 改性的 SiO₂ 气凝胶典型 N₂ 吸附脱附等温线。从图 2 中看出, 改性前后得到的气凝胶吸附脱附等温线均为 IV 型, 属于典型的介孔吸附脱附等温线。^[13] 相对于未改性气凝胶, 加入 MTMS 的气凝胶具有更高的体积吸收, 说明样品具有更大的孔体积。

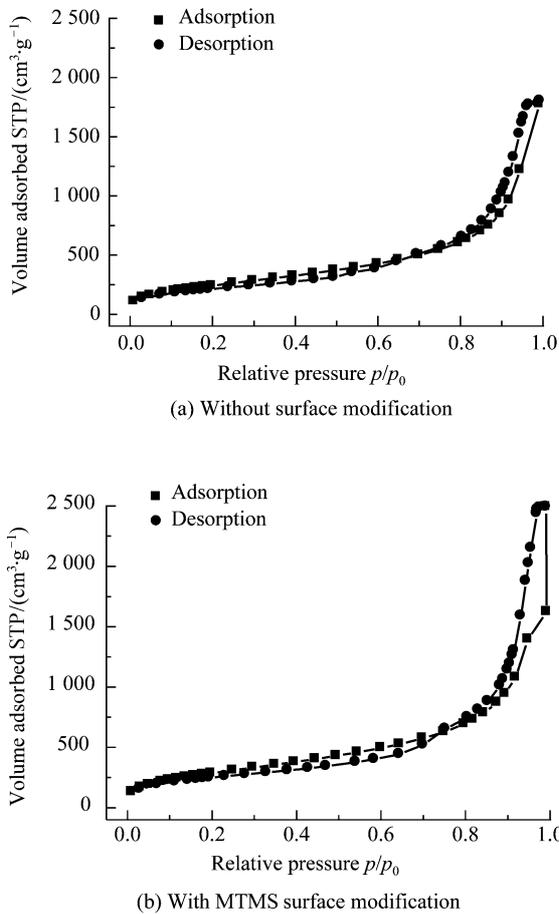


图 2 SiO₂ 气凝胶 N₂ 吸附脱附等温曲线
Fig.2 Typical nitrogen adsorption/desorption isotherms for the silica aerogels
STP—Standard temperature and pressure.

图 3 是根据图 2 的结果由 BJH 方法分别计算的改性前后的 SiO₂ 气凝胶孔径分布图。由图 3 可见, 未改性气凝胶的孔径集中在 20~40 nm 之间, 而加入 MTMS 后, 气凝胶的孔径较大, 集中在 20~65 nm

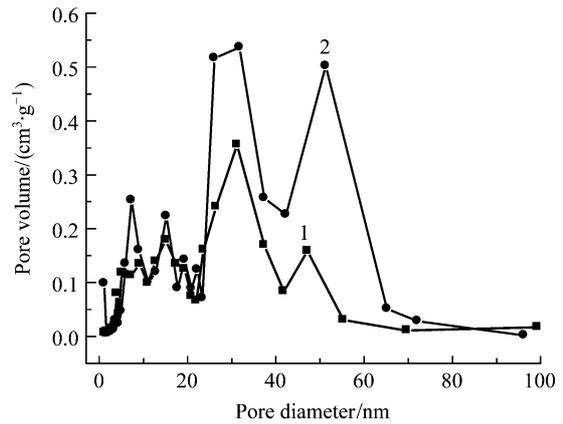


图 3 SiO₂ 气凝胶孔径分布图
Fig.3 Pore size distributions of the silica aerogels
1—Without surface modification; 2—With MTMS surface modification procedures.

范围。由于经过改性后气凝胶孔洞表面带有一CH₃基团(由 FTIR 谱证实), 孔洞之间的表面张力较改性前减小, 有利于孔洞中的液体排出, 减少了孔的收缩和坍塌, 使气凝胶的孔径增大。

从表 1 可以明显看出, 经 MTMS 改性的 SiO₂ 气凝胶的比表面积、孔体积和孔隙率更大, 平均孔径也变宽, 密度则变低。表 1 中气凝胶孔体积是由 N₂ 吸附脱附仪测得并根据 BJH 理论模型计算得到相应数值。由于只能测得通孔的体积大小, 这与通过已知气凝胶体积减去 SiO₂ 骨架体积得到的孔体积相比, 仪器得到的数据相对要小, 但仪器得到的孔体积信息还是可以反映出样品的孔体积变化趋势。

表 1 改性前后 SiO₂ 气凝胶的物理性能
Table 1 Physical properties of silica aerogels before and after the surface modifications

Aerogels	Bulk density/ (g·cm ⁻³)	BET specific surface area/ (m ² ·g ⁻¹)	BJH pore volume/ (cm ³ ·g ⁻¹)	Porosity/%	Mean pore size/nm
Unmodified	0.15	912.56±7.0	2.81	93.2	10.13
MTMS modified	0.10	1070.68±5.7	3.88	95.5	11.68

BET—Brunauer—Emmett—Teller; BJH—Barrett—Joyner—Halenda.

2.2 表面形貌和微观结构

图 4 为加入 MTMS 改性后得到的块状 SiO₂ 气凝胶样品的照片, 样品整体完好, 无明显裂纹, 呈乳白色。

图 5 为未改性和改性 SiO₂ 气凝胶的表面形貌图。SiO₂ 气凝胶改性前后的微观结构均为海绵状网络结构, 由 SiO₂ 颗粒连结形成的链状结构构成了气

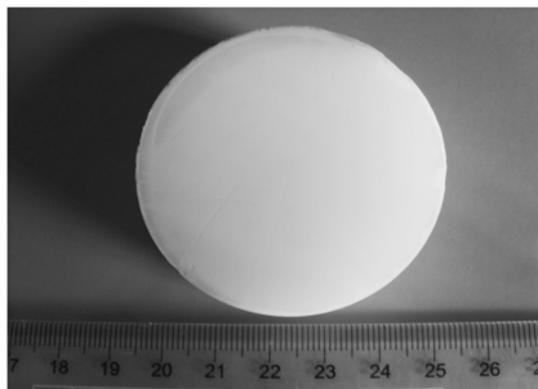


图 4 添加 MTMS 合成的块状改性 SiO₂ 气凝胶照片
Fig.4 Photograph of a monolithic silica aerogel prepared with MTMS as modification

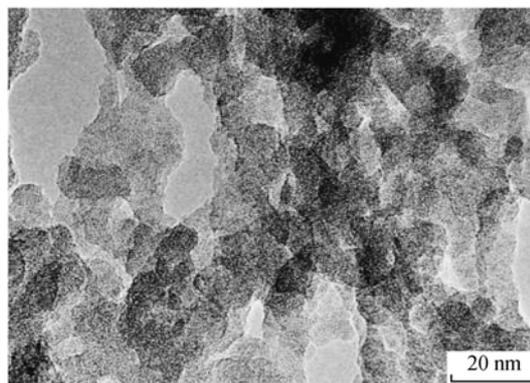
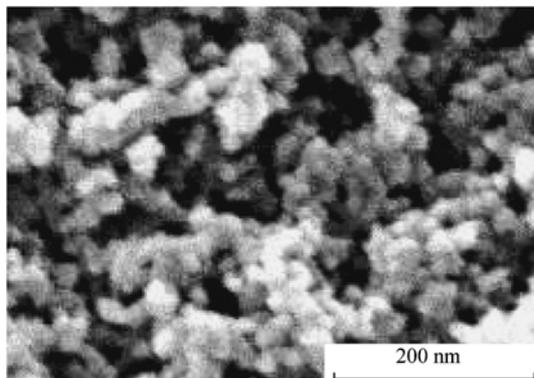
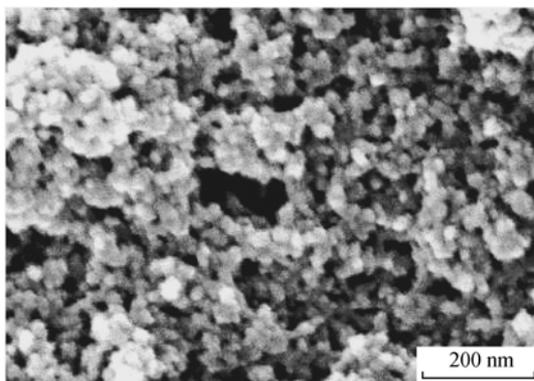


图 6 经过改性的 SiO₂ 气凝胶的 HRTEM 图
Fig.6 High resolution transmission electron microscopy (HRTEM) micrographs of silica aerogels prepared with MTMS as modifier



(a) Without surface modification



(b) With MTMS surface modification

图 5 SiO₂ 气凝胶表面的 SEM 照片
Fig.5 Scanning electron microscope (SEM) photographs of surface of SiO₂ aerogels

凝胶的总体骨架网络，内部则充满孔隙。利用电镜粒度统计分析软件 Smileview 估算 SiO₂ 气凝胶改性前后的粒径，其粒径集中在 10~25 nm 之间，小颗粒之间存在一定的团聚现象，平均孔隙大小信息见图 3 和表 1。

图 6 是经过 MTMS 改性的 SiO₂ 气凝胶孔洞结

构的 HRTEM 图。从图 6 中看出，气凝胶孔洞呈三维网络状分布，孔径大小与通过 SEM 估算和通过 N₂ 吸脱附仪测得的数据基本一致。

2.3 表面物种及疏水特性

图 7 比较了 3 种不同条件下制得的 SiO₂ 气凝胶的 FTIR 谱。在 1 080, 800 cm⁻¹ 和 460 cm⁻¹ 处出现的吸收峰分别对应 Si—O—Si 的反对称伸缩振动特征峰、对称伸缩振动与摇摆振动特征峰，3 450 cm⁻¹ 和 960 cm⁻¹ 处的吸收峰分别为 Si—OH 的反对称伸缩振动和摇摆振动吸收峰，1 637 cm⁻¹ 附近的吸收峰为 H—OH 的弯曲振动峰，1 200 cm⁻¹ 处的吸收峰为 Si—OR (R 为 C₂H₅)。未改性的 SiO₂ 气凝胶(图 7 中曲线 1)的红外吸收基本仅存在上述特征峰，图 7 中

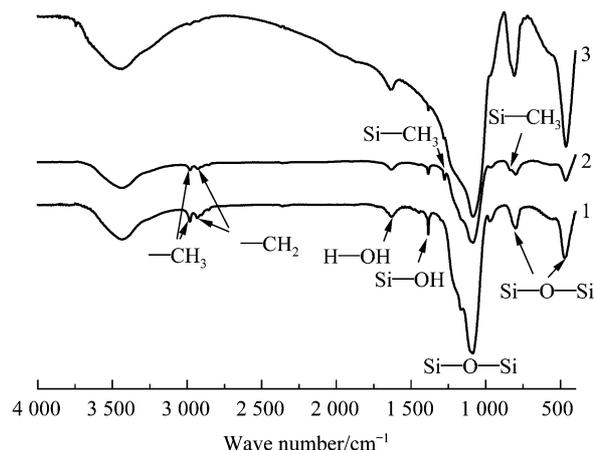


图 7 SiO₂ 气凝胶的 FTIR 谱
Fig.7 Fourier transform infrared (FTIR) spectra for silica aerogels
1—Without surface modification; 2—With MTMS surface modification; 3—With MTMS surface modification after heat-treated at 550 °C in air.

出现 Si—OR (R 为 C₂H₅)峰源于体系中未完全水解的少量的 Si—O—C₂H₅ 基团, 因此在缩聚时一部分 —OC₂H₅ 基团保留在体系中,^[14] 这也导致了谱图在 2920 和 2980 cm⁻¹ 处出现了 C—H 键的对称和不对称伸缩振动特征峰。

比较图 7 中曲线 1 和曲线 2 发现, 加入 MTMS 后, 曲线 2 在 890 cm⁻¹ 和 1260 cm⁻¹ 处出现了新的吸收峰, 这是 Si—CH₃ 键振动引起的吸收峰,^[15] 说明加入 MTMS 之后, 气凝胶的骨架表面接上了一 CH₃ 基团形成了 Si—CH₃ 键, 同时曲线 2 中 Si—OH 键引起的吸收峰有减弱趋势, 表明气凝胶表面含有的 Si—OH 键降低, 原因是孔表面的部分 Si—OH 键与 MTMS 体反应生成了 (Si—O)₃—Si—CH₃,^[16] 使气凝胶显示更强的疏水性。由图 7 中曲线 3 可以看出, 当气凝胶经过 550 °C 的热处理后, Si—CH₃ 键和 C—H 键基本消失, 这是由于高温下这些基团都被氧化生成 —OH 基团, 此时气凝胶又显示出亲水性, 在潮湿环境中会吸附水分, 对气凝胶结构和性能产生负面影响。

气凝胶的疏水特性也可从接触角的测试实验得到进一步的验证, 图 8 为加 MTMS 改性处理前后的

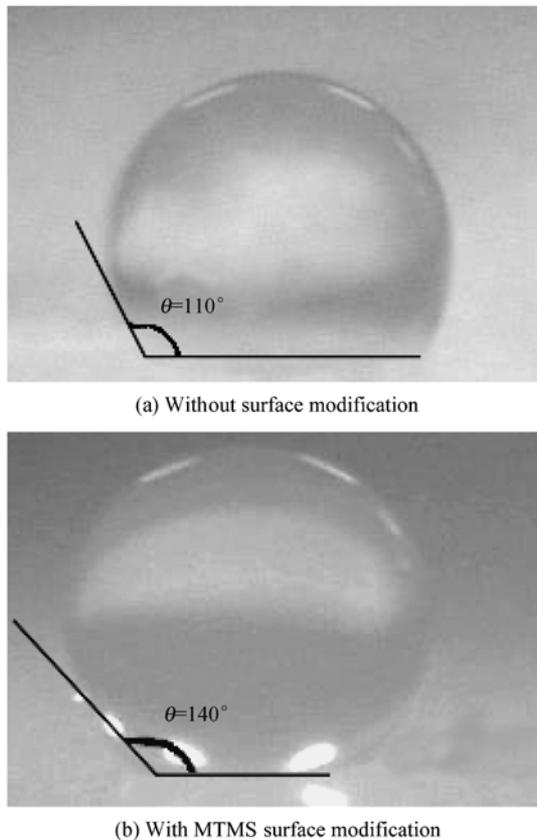


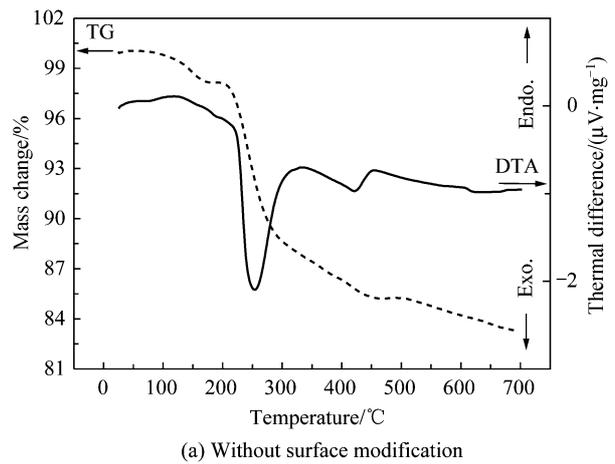
图 8 接触角测试图

Fig.8 Photographs showing a water droplet on the surface of silica aerogel samples

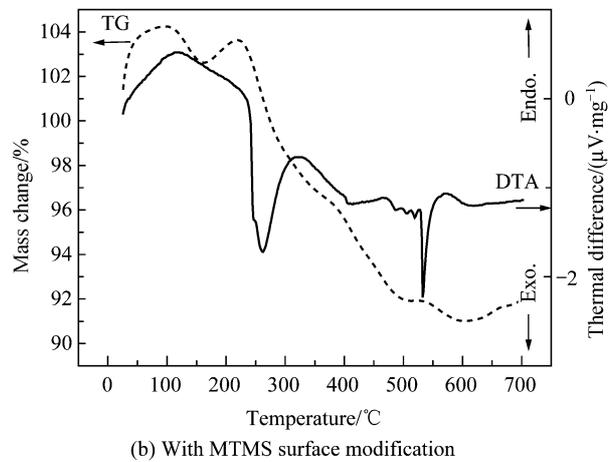
SiO₂ 气凝胶水滴测量接触角实验结果图。未改性的 SiO₂ 气凝胶由于表面有 Si—O—C₂H₅ 的存在, 也表现为疏水性, 测得的接触角 θ 等于 110°, 而加 MTMS 的 SiO₂ 气凝胶接触角 θ 等于 140°, 具有更强的疏水性。

2.4 热稳定性

图 9 为 SiO₂ 气凝胶的 TG-DTA 曲线, 可以看出: 在 100 °C 附近有 1 个小范围的吸热峰, 这是由于样品中吸附水和大部分溶剂乙醇被蒸发所造成的, 在 200~450 °C 之间, 样品质量有明显的下降, 并且在 200~300 °C 和 400~450 °C 有 2 个放热峰, 原因是由于样品中未完全反应的 Si—O—C₂H₅ 基团和极少量残留在孔洞结构中的无水乙醇被氧化造成质量下降并放出热量形成对应的放热峰。^[17] 未改性的 SiO₂ 气凝胶加热到 250 °C 时由于 Si—O—C₂H₅ 基团的氧化断裂形成 Si—OH, 呈现亲水性。与图 9a 相比较, 图 9b 的 DTA 曲线上在 520 °C 附近有一明显的放热峰, 这是由于加入 MTMS 后, 气凝胶孔



(a) Without surface modification



(b) With MTMS surface modification

图 9 SiO₂ 气凝胶的 TG-DTA 曲线

Fig.9 Thermogravimetric and differential thermal analysis (TG-DTA) curves of silica aerogels

表面形成疏水 Si—CH₃ 键, 在 520 °C 左右氧化放热形成此峰, 并由此可判断经 MTMS 改性后的 SiO₂ 气凝胶其疏水耐温性从 250 °C 提高到 500 °C 以上, 同时发现改性气凝胶在加热过程中总的质量损失不是很明显, 主要原因是由于气凝胶表面的 Si—CH₃ 阻止了水分的吸附, 同时 MTMS 改性剂在反应过程中进一步促进 Si—O—C₂H₅ 基团的水解, 使结构更加稳定。

3 结 论

(1) 基于改性剂的原理, 在溶胶-凝胶技术和超临界干燥工艺基础上, 使用 MTMS 改性的 SiO₂ 气凝胶为轻质疏水块状固体材料, 具有三维连续网络多孔结构, 密度为 0.1 g/cm³, 比表面积为 1070 m²/g, 孔隙率为 95.5%。

(2) MTMS 的引入使 SiO₂ 气凝胶孔表面形成稳定的疏水基团(—CH₃), 气凝胶表现出强疏水性, 接触角达 140°, 疏水耐温性从 250 °C 提高到 500 °C 以上, 经 MTMS 改性后, SiO₂ 气凝胶的比表面积、孔体积和孔隙率增大, 平均孔径变宽, 密度则降低。

参考文献:

- [1] KOCON L, DESPÉTIS F, PHALIPPOU J. Ultralow density silica aerogels by alcohol supercritical drying [J]. *J Non-Cryst Solids*, 1998, 225: 96–100.
- [2] SOLEIMANI DORCHEH A, ABBASI M H. Silica aerogel, synthesis, properties and characterization[J]. *J Mater Process Technol*, 2008, 199: 10–26.
- [3] RAO A V, KULKARNI M M, P AMALNERKAR D, et al. Surface chemical modification of silica aerogels using various alkyl-alkoxy/chloro silanes [J]. *Appl Surf Sci*, 2003, 206: 262–270.
- [4] PIERRE A C, PAJONK G M. Chemistry of Aerogels and Their Appli-

cations [J]. *Chem Rev*, 2002, 102(11): 4243–4265.

- [5] KIM G S, HYUN S H. Synthesis and characterization of silica aerogel films for inter-metal dielectrics via ambient drying [J]. *Thin Solid Film*, 2004, 460(1–2): 190–200.
- [6] HUSING N, SCHUBERT U. Aerogel-Airy Materials: Chemistry, Structure and Properties [J]. *Angew Chem Int Ed*, 1998, 37: 22–45.
- [7] SCHMIDT M, SCHWERTFEGER F. Applications for silica aerogel products [J]. *J Non-Cryst Solids*, 1998, 225: 364–368.
- [8] PAJONK G M. Some applications of silica aerogels [J]. *Colloid Polym Sci*, 2003, 281: 637–651.
- [9] BHAGAT S D, RAO A V. Surface chemical modification of TEOS based silica aerogels synthesized by two step (acid-base) sol-gel process [J]. *Appl Surf Sci*, 2006, 252: 4289–4297.
- [10] HWANG S W, JUNG H H, HYUN S H, et al. Effective preparation of crack-free silica aerogels via ambient drying [J]. *J Sol-Gel Sci Technol*, 2007, 41: 139–146.
- [11] BHAGAT S D, KIM Y H, MOON M J, et al. A cost-effective and fast synthesis of nanoporous SiO₂ aerogel [J]. *Solid State Sci*, 2007, 9: 628–635.
- [12] RAO A V, KALESH R R. Organic Surface modification of TEOS based silica aerogels synthesized by co-precursor and derivatization methods [J]. *J Sol-Gel Sci Technol*, 2004, 30: 141–147.
- [13] 史 非, 王立久, 刘敬肖, 等. 介孔 SiO₂ 气凝胶的常压干燥制备研究[J]. *无机材料学报*, 2005, 11: 1632–1636.
SHI Fei, WANG Lijiu, LIU Jingxiao, et al. *J Inorg Mater (in Chinese)*, 2005, 11: 1632–1636.
- [14] 王 娟, 张长瑞, 冯 坚. 三甲氧基硅烷对纳米多孔二氧化硅薄膜的修饰[J]. *物理化学学报*, 2004, 20(12): 1399–1403.
WANG Juan, ZHANG Changrui, FENG Jian. *Acta Phys-Chim Sin (in Chinese)*, 2004, 20(12): 1399–1403.
- [15] WANG J, DENG Z S, SHEN J, et al. Silylation of polydiethoxysiloxane derived silica aerogels [J]. *J Non-Cryst Solids*, 2000, 271: 100–105.
- [16] WEI T Y, CHANG T F, LU S Y. Preparation of monolithic silica aerogel of low thermal conductivity [J]. *J Am Ceram Soc*, 2007, 90(7): 2003–2007.
- [17] MAH S K, CHUNG I J. Effects of dimethyldiethoxysilane addition on tetraethylorthosilicate sol-gel process [J]. *J Non-Cryst Solids*, 1995, 183: 252–259.