

添加三甲基乙氧基硅烷制备耐高温硅/铝复合气凝胶

王文琴¹ 张志华^{*1} 祖国庆^{*1} 沈 军¹ 周 斌¹ 姚献东²

(¹ 同济大学波耳固体物理研究所,上海市特殊人工微结构材料与技术重点实验室,上海 200092)

(² 纳诺科技有限公司,绍兴 312000)

摘要:以仲丁醇铝(ASB)和三甲基乙氧基硅烷(TMEO)为前驱体,采用溶胶-凝胶法,经乙醇超临界干燥制备了耐温高、成型性好的硅/铝复合气凝胶。用透射电子显微镜、N₂ 吸附分析仪、红外光谱仪、X 射线衍射仪、hot disk 热分析仪等仪器表征了气凝胶的形貌、孔结构、表面基团、晶相、热学等性能。在溶胶-凝胶过程中,通过添加 TMEO 在氧化铝纳米颗粒表面引入了-Si-(CH₃)₃ 基团,该基团经高温热处理后会在 Al₂O₃ 表面形成 SiO₂ 纳米颗粒,有效地抑制了 Al₂O₃ 纳米颗粒在高温下的晶体生长,使得该复合气凝胶具有优异的耐温性能。在 1 200 °C 高温处理后,线性收缩低至 16%,比表面积可达 141 m²·g⁻¹,这将进一步促进气凝胶材料在高温保温隔热、吸附、催化等领域的广泛应用。

关键词: 硅/铝复合气凝胶; 三甲基乙氧基硅烷; 耐高温; 高比表面积

中图分类号: TB333 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2016)01-0117-07

DOI: 10.11862/CJIC.2016.020

Preparation of Heat-Resistant Silica/Alumina Composite Aerogel by Adding Trimethylethoxysilane

WANG Wen-Qin¹ ZHANG Zhi-Hua^{*1} ZU Guo-Qing^{*1} SHEN Jun¹ ZHOU Bin¹ YAO Xian-Dong²

(¹Shanghai Key Laboratory of Special Artificial Microstructure Materials and Technology,

Pohl Institute of Solid State Physics, Tongji University, Shanghai 200092, China)

(²Nano High-tech Co., Ltd., Shaoxing, Zhejiang 312000, China)

Abstract: Silica/alumina composite aerogels with good heat resistance and formability were prepared by a sol-gel method combined with the ethanol supercritical fluid drying technique using aluminum tri-sec butoxide and trimethylethoxysilane (TMEO) as precursors. Transmission electron microscope, N₂ adsorption analyzer, fourier transform infrared spectroscopy, X-ray diffraction and hot disk thermal analyzer were used to characterize the morphology, pore structure, surface groups, phases, thermal properties, etc. The -Si-(CH₃)₃ groups were introduced onto the alumina nanoparticles by adding TMEO during sol-gel process. It is demonstrated that these groups would produce SiO₂ nanoparticles, which effectively restricted the crystal growth of Al₂O₃ nanoparticles and led to the excellent heat resistance of the composite aerogels. The linear shrinkage of the obtained composite aerogel was as low as 16% and the corresponding specific surface area was as high as 141 m²·g⁻¹ after heat treatment at 1 200 °C. This would further contribute to the wide application of aerogels on high-temperature thermal insulation, adsorption, catalysis, etc.

Keywords: silica/alumina composite aerogel; trimethylethoxysilane; heat resistance; high specific surface area

收稿日期:2015-09-05。收修改稿日期:2015-11-02。

国家自然科学基金(No.51172163, U1230113)、国家科技支撑计划(No.2013BAJ01B01)、国家高技术研究发展计划项目(863)(No.2013AA031801)、上海航天科技创新基金(No.SAST201469)和浙江省重大专项项目(No.2014C11SA600010)资助。

*通信联系人。E-mail: zzhtj@tongji.edu.cn, guoqingzu@yahoo.com

0 引言

气凝胶是一种高孔隙率、高比表面积、低密度的纳米多孔材料,独特的纳米结构使得其成为一种具有极低热导率的超级隔热材料^[1]。随着航空、航天及其它工业的发展,人们对高效保温、轻质隔热材料的需求变得越来越紧迫。例如当今超音速飞行器(导弹、火箭、航天飞机等)的速度愈来愈快,当它们在大气层中穿行时会与空气发生剧烈摩擦,这就要求外层抗烧蚀隔热材料耐热温度需达到 1 200 °C 甚至更高。而作为研究最为成熟的氧化硅气凝胶材料在温度大于 600 °C 时便开始烧结,这远未达到上述所需耐高温材料的要求,因此人们急需一种耐温性能更高的气凝胶材料。

研究发现,氧化铝气凝胶比氧化硅气凝胶具有更高的耐温性能,但其耐热温度仅为 1 000 °C 左右^[2]。硅/铝复合气凝胶会进一步提高气凝胶的耐温性能,然而其依然有提高空间。1993 年, Mizushima 等^[3]制备了硅/铝复合气凝胶,其在 1 200 °C 高温处理后,比表面积降为 114.3 m²·g⁻¹,但收缩情况未提及。1995 年, Saliger 等^[4]通过在氧化硅气凝胶中掺杂氧化铝粉末获得了经 1 000 °C 处理后仅线性收缩 2%,并且密度依然很低(为 250 kg·m⁻³)的硅铝复合气凝胶。1995 年, Himmel 等^[5]以正硅酸甲酯和仲丁醇铝为源,经 CO₂ 超临界干燥制备了硅/铝复合气凝胶,其在 900 °C 处理后的收缩比纯二氧化硅气凝胶下降了 50% 左右。在 2001 年, Horiuchi 等^[6]以异丙醇铝和正硅酸四乙酯为源,经乙醇超临界干燥得到硅铝复合气凝胶。其中当硅含量为 10% 时, 1 200 °C 处理后比表面积最高为 150 m²·g⁻¹,但收缩未提及。2007 年, Osaki 等^[7]在勃姆石水溶胶中添加 10% 的 SiO₂ 制备了硅/铝复合气凝胶,在 1 200 °C 高温处理后仍为 γ-Al₂O₃, 比表面积和孔体积分别维持在 47 m²·g⁻¹ 和 105 mm³·g⁻¹。

之后,国内一些研究人员也对硅/铝复合气凝胶进行了研究,主要有:国防科技大学、306 所、同济大学、哈尔滨工业大学、浙江大学等科研院所,但国内研究水平整体落后于国外先进水平,能够制备出耐高温、收缩小且成型性好的气凝胶依然比较困难。2009 年,冯坚等^[8]以正硅酸乙酯和仲丁醇铝为源,盐酸和醋酸为催化剂,制备了不同硅铝掺杂比例的硅/铝复合气凝胶。当硅含量为 6.1%~13.1% 时,硅/铝复合气凝胶具有最好的耐温性能,为不透明块体,其

1 000 °C 处理后的比表面积为 339~445 m²·g⁻¹, 1 200 °C 处理后的比表面积为 97~116 m²·g⁻¹。同济大学对于硅/铝复合气凝胶的研制比较晚,于 2010 年正式开始,经过几年的研究,目前已经可以制备出耐温性能更高的硅/铝复合气凝胶^[9-11]。

本论文主要以仲丁醇铝(ASB)和三甲基乙氧基硅烷(TMEO)为前驱体,采用苯胺-丙酮原位生成水溶胶-凝胶法,经乙醇超临界干燥制备了硅/铝复合气凝胶,并表征了其在 1 200 °C 高温处理前后的结构和耐温性能。通过在溶胶-凝胶过程中添加 TMEO 既减少了凝胶中 -Al-OH 的数量又在氧化铝表面引入了 -Si-(CH₃)₃ 基团,有效地抑制了超临界和高温热处理过程中氧化铝表面相邻羟基的水解和缩聚,从而有效提高了气凝胶的耐温性能,使其经高温热处理后具有较好的成型性、较小的收缩和较高的比表面积。

1 实验部分

1.1 实验试剂

乙醇(EtOH,分析纯)、正硅酸乙酯(TEOS,分析纯)、三甲基乙氧基硅烷(TMEO,分析纯)、丙酮(Acetone,分析纯)、苯胺(Aniline,分析纯)和浓硝酸(HNO₃,68%)购于国药集团化学试剂有限公司,去离子水购于同济大学环境工程学院,仲丁醇铝(ASB,铝含量 11.2%)购于连云港连连化学有限公司。

1.2 制备过程

1.2.1 溶胶-凝胶过程

首先,乙醇和去离子水的混合溶液放置在加热器上搅拌,待温度高于 60 °C 时迅速加入 ASB,继续搅拌使其变澄清后冷却至室温,其中 $n_{\text{ASB}}:n_{\text{EtOH}}:n_{\text{H}_2\text{O}} = 1:10.5:0.56$;其次,在冷却后的上述混合溶液中加入乙醇稀释后的硝酸催化剂和一定比例的丙酮、苯胺和 TMEO 溶液,再继续搅拌 10~15 min 后静置。其中 $n_{\text{TMEO}}:n_{\text{EtOH}}:n_{\text{HNO}_3}:n_{\text{Acetone}}:n_{\text{Aniline}}:n_{\text{Al}}$ (ASB 中 Al)=0(0.13、0.26、0.52):0.26:0.039:1.38:0.56:1,以 A₁、A₂、A₃ 和 A₄ 依次表示不同的 n_{TMEO} 时所得的样品。

1.2.2 乙醇超临界干燥过程

当溶胶在 2~3 h 内凝胶后,先覆盖少量酒精让其老化 1 d,之后再用同体积的酒精替换 2 次,每次 24 h。老化、替换完成后,把湿凝胶放入以酒精为干燥介质的超临界高压釜中,待高压釜密封后,预充 2 MPa 的氮气,并设定以 1 °C·min⁻¹ 的速率将高压釜温度升至 300 °C、压强升至约 17 MPa,保持 1 h 后,

以 $30 \text{ kPa} \cdot \text{min}^{-1}$ 速率将釜中的酒精排出;高压釜自然降至常温,取出样品即为所需硅/铝复合气凝胶。

1.3 样品测试

由 $\rho=m/V$ (ρ 为气凝胶密度, m 为其质量, V 为其体积) 计算样品表观密度;用透射电子显微镜(TEM, 200 kV, JEOL-1230)测试样品微观形貌结构;利用红外光谱仪(FT-IR, Bruker-TENSOR27, 德国)分析气凝胶中的有机基团;通过 N_2 吸附分析仪(TriStar 3000, 美国), 利用 N_2 吸附/脱附技术测试样品的比表面积与孔径, 测试范围孔隙度为 $0.35 \sim 500 \text{ nm}$, 比表面积大于 $0.0005 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 测试前期脱气处理温度是 200°C ;用 X 射线衍射仪(XRD)测试样品的晶相, 粉末衍射光谱使用了型号为 RigataD/max-C 的衍射计, 工作电压为 40 kV , 辐射源为波长为 0.15406 nm 的 $\text{Cu K}\alpha$, 测试范围为 $5^\circ \sim 60^\circ$ 。

2 结果与讨论

2.1 样品的形貌结构

典型的氧化铝气凝胶和硅/铝复合气凝胶在 1200°C 高温处理前后的宏观形貌如图 1 所示, 其中氧化铝气凝胶干燥后开裂较大, 而添加少量 TMEO 制备的硅/铝复合气凝胶未出现开裂。在 1200°C 处理后, 硅/铝复合气凝胶 A_3 线性收缩 (16%) 比氧化铝气凝胶 A_1 (45%) 明显要小, 这说明 TMEO 的加入显著提高了气凝胶的成型性和耐温性。此外, 我们还研究了 TMEO 的添加量对气凝胶成型性和凝胶时间的影响。当 $n_{\text{TMEO}}/n_{\text{Al}} < 0.26$ 时(样品

A_2 和 A_3), 添加 TMEO 的量越多, 所需凝胶时间越长且干燥后的样品开裂越小; 当 $n_{\text{TMEO}}/n_{\text{Al}} = 0.26 \sim 0.52$ 时(样品 A_4), 凝胶时间会进一步延长且凝胶变软; 当 TMEO 的量再增加 ($n_{\text{TMEO}}/n_{\text{Al}} > 0.52$) 时, 将不会发生凝胶。最终发现, 当 $n_{\text{TMEO}}/n_{\text{Al}} = 0.26$ 时(样品 A_3), 硅/铝复合气凝胶的成型性最好。

氧化铝气凝胶和硅/铝复合气凝胶的微观形貌如 TEM 照片, 从中可以看出样品 A_1 、 A_2 、 A_3 和 A_4 具有厚度为 $1 \sim 3 \text{ nm}$ 、长度为 $20 \sim 90 \text{ nm}$ 片状颗粒构成的三维网络结构, 但其在 1200°C 高温处理后微观形貌有很大的不同。即在 1200°C 高温处理后, 样品 A_1 中存在厚度为 $6 \sim 20 \text{ nm}$ 、长度为 $40 \sim 120 \text{ nm}$ 的棒状颗粒; 样品 A_2 既存在棒状颗粒, 也存在不规则的球状颗粒; 而样品 A_3 和 A_4 除了保持有大量的片状结构外 (其厚度为 $5 \sim 11 \text{ nm}$, 长度为 $35 \sim 100 \text{ nm}$), 还存在不规则的球状颗粒。通过以上的分析表明, 添加 TMEO 有效地抑制了氧化铝颗粒在高温下的生长, 提高了其高温稳定性。

此外, 我们对比了典型样品 A_1 和 A_3 的结晶度。从较弱和弥散的衍射斑点(见图 2 的电子衍射斑)可知, 干燥后的样品 A_1 和 A_3 结晶度都较低, 而经 1200°C 高温处理后, 样品 A_3 的衍射斑点明显比样品 A_1 要弱, 说明样品 A_3 的结晶度明显低于样品 A_1 。由此可知, 添加 TMEO 降低了气凝胶高温下的结晶度。

2.2 添加 TMEO 制备硅/铝复合气凝胶的机理分析

在加入 TMEO 制备硅/铝复合气凝胶的溶胶-凝胶过程中, 通过 TMEO 与氧化铝表面羟基的反应在氧化铝纳米颗粒表面引入 $-\text{Si}-(\text{CH}_3)_3$ 基团。一方面 $-\text{Si}-(\text{CH}_3)_3$ 基团的引入能够抑制氧化铝纳米颗粒表面相邻羟基的水解和缩聚反应, 从而有效抑制氧化铝凝胶在老化和干燥过程中的收缩和开裂; 另一方面 $-\text{Si}-(\text{CH}_3)_3$ 基团在高温下发生分解, 并在氧化铝表面形成氧化硅纳米颗粒, 有效地抑制了氧化铝纳米颗粒在高温下的生长。添加 TMEO 制备硅/铝复合气凝胶的机理如图 3 所示, 同添加四官能团的硅醇盐(例如 TEOS 或 TMOS)相比, 添加 TMEO 制备硅/铝复合气凝胶具有独特的优势。在采用四官能团硅醇盐制备硅/铝复合气凝胶的溶胶-凝胶过程中, 四官能团硅醇盐除与铝醇盐发生反应产生 $-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-$ 骨架外, 其自身也会发生缩聚反应, 容易形成以 $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ 为骨架的氧化硅团簇。由于氧化硅团簇在高温

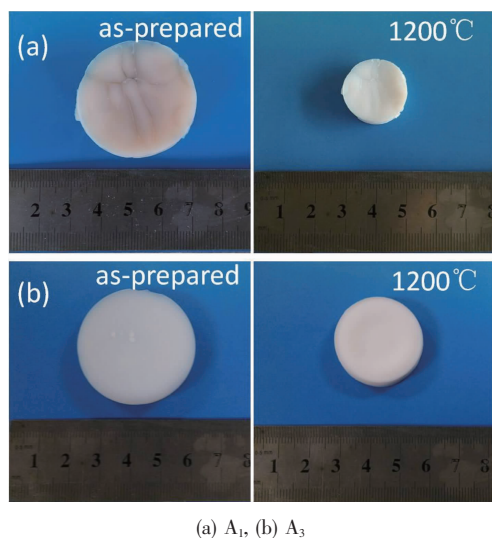
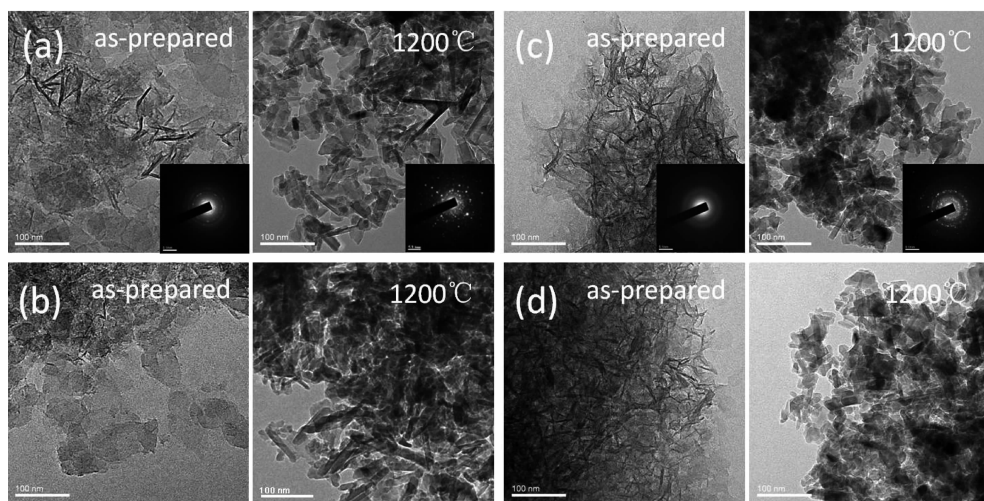


图 1 1200°C 处理前后典型气凝胶实物照片

Fig.1 Photographs of aerogels before and after heat treatment at 1200°C



(a) A₁, (b) A₂, (c) A₃, (d) A₄; Inset: electron diffraction spots

图 2 1200 °C 高温处理前后气凝胶的 TEM 照片

Fig.2 Transmission electron microscopy (TEM) images of aerogels before and after heat treatment at 1200 °C

下容易烧结,因而形成这种结构会对复合气凝胶耐温性能的提升产生不利影响。而单官能团的 TMEO 能够有效的防止硅醇盐自身的缩聚,避免氧化硅团簇的形成,更有利于耐温性能的提高。

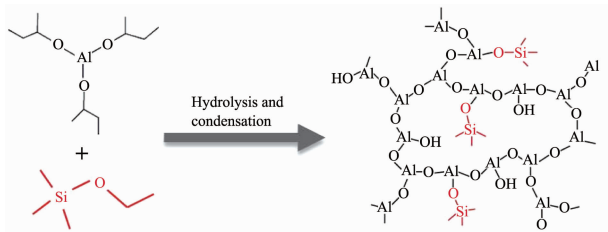


图 3 添加 TMEO 制备硅/铝复合气凝胶的机理示意图

Fig.3 Schematic representation of mechanism of preparation of silica/alumina composite aerogels by adding TMEO

下面通过红外图谱来验证添加不同量的 TMEO 对气凝胶表面功能基团的影响。图 4 中 2972、2927 和 2904 cm^{-1} 处的吸收峰代表 C-H 振动^[12],其中硅/铝复合气凝胶的 C-H 振动吸收峰明显比氧化铝气凝胶的要强,这说明加入的 TMEO 确实与氧化铝表面的羟基反应进而连接到了氧化铝的骨架上面。此外,C-H 振动吸收峰还随着 TMEO 添加量的增加而增大,充分说明 TMEO 添加的越多,氧化铝中的 C-H 键越多。由图还可以看出 1124、1076、906、783、619 和 486 cm^{-1} 处的吸收峰代表的是勃姆石^[13-14],这说明超临界干燥后的氧化铝气凝胶和硅/铝复合气凝胶都存在勃姆石结构。3452 和 1633 cm^{-1} 处的吸收峰分别代表-OH 和 H-O-H 的振

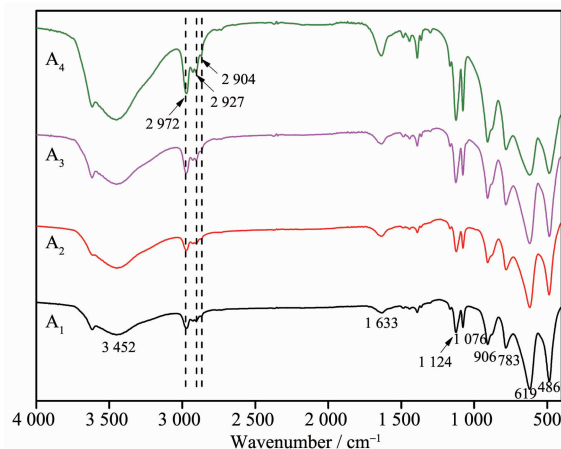


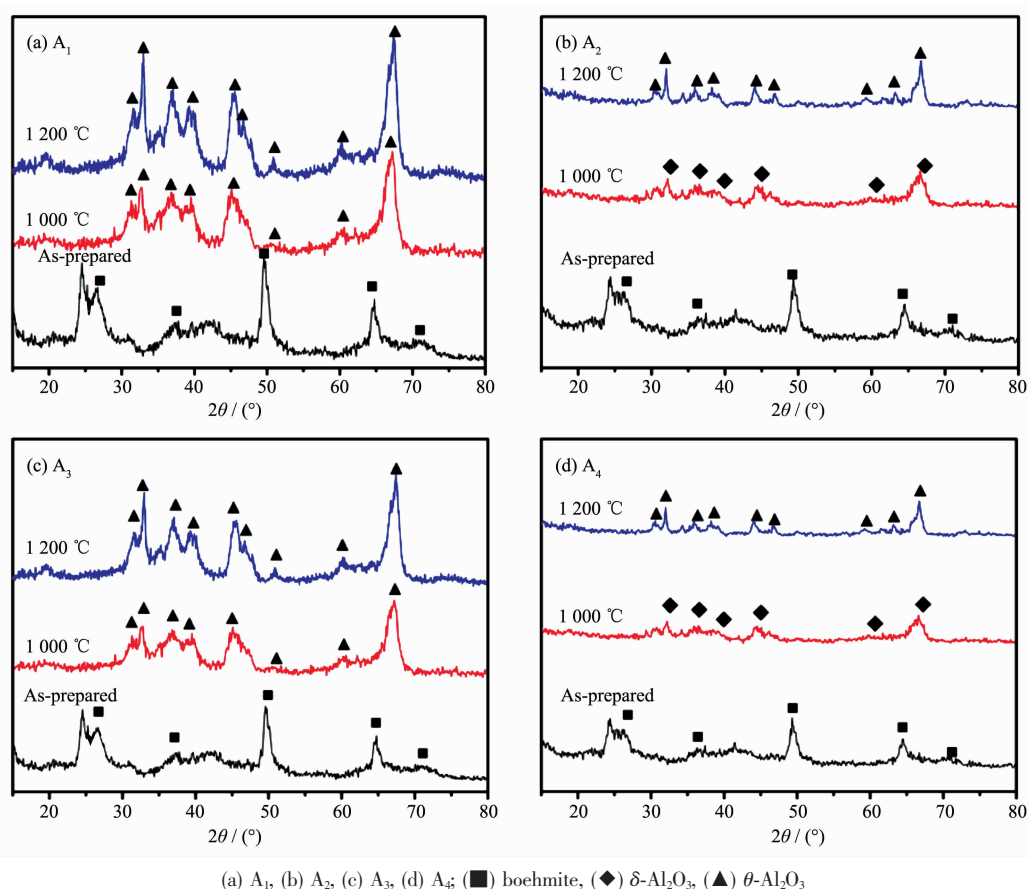
图 4 典型氧化铝气凝胶和硅/铝复合气凝胶的红外图谱

Fig.4 FTIR spectra of typical alumina and silica/alumina composite aerogels

动,说明气凝胶中含有羟基和物理吸附的水分子。

2.3 晶相结构

图 5 为氧化铝气凝胶和添加 TMEO 后硅/铝复合气凝胶的 XRD 图。从中可以看出,乙醇超临界干燥后,4 个样品都为勃姆石相 $\text{AlO}(\text{OH})$ ^[15-16]并且衍射峰都较宽,说明结晶度较低为多晶结构。而不同之处就是样品 A₁、A₂、A₃ 和 A₄ 的衍射峰依次变弱,说明添加 TMEO 后的硅/铝复合气凝胶的勃姆石晶相结晶度比氧化铝气凝胶要弱,并且结晶度随着 TMEO 添加量的增加而变弱。由此可知,在溶胶-凝胶过程中加入 TMEO 制备的硅/铝复合气凝胶晶相结晶度变弱,是由于在 SCFD 过程中氧化铝表面的



(a) A₁, (b) A₂, (c) A₃, (d) A₄; (■) boehmite, (◆) δ -Al₂O₃, (▲) θ -Al₂O₃

图 5 典型气凝胶高温处理前后的 XRD 图

Fig.5 XRD patterns for typical aerogels before and after heat treatment at high temperatures

-Si-(CH₃)₃ 基团抑制了勃姆石晶体的生长。

在经过 1 000 °C 高温处理后, 样品 A₁ 和 A₂ 的晶相由勃姆石相转变为 θ -Al₂O₃ 相, 而样品 A₃ 和 A₄ 转变为 δ -Al₂O₃ 相^[17-18], 其中样品 A₂ 比 A₁ 的衍射峰要弱, 样品 A₄ 比 A₃ 的衍射峰要弱; 而在经过 1 200 °C 高温处理后, 4 个样品的晶相都变为 θ -Al₂O₃ 相, 且其衍射峰依次减弱。这说明经过 1 000 °C 和 1 200 °C 高温处理后, 样品 A₁, A₂, A₃ 和 A₄ 的结晶度依次减弱, 与 TEM 分析相对应, 即 XRD 和 TEM 的结果分析都证明添加 TMEO 有效地抑制了高温下

氧化铝晶体和颗粒的生长。

2.4 比表面积和孔结构

由表 1 中的线性收缩数据可知, 添加 TMEO 制备的硅/铝复合气凝胶比氧化铝气凝胶具有更优异的耐温性能。当 $n_{\text{TMEO}}/n_{\text{Al}} < 0.26$ 时, 添加 TMEO 的量越多, 1 000 °C 以上高温处理后的硅/铝复合气凝胶收缩越小。当未添加 TMEO 时, 样品 A₁ 在 1 000 和 1 200 °C 高温处理 2 h 后线性收缩分别为 12% 和 45%; 当 $n_{\text{TMEO}}/n_{\text{Al}} = 0.26$ 时, 样品 A₃ 的线性收缩分别为 5% 和 16%; 而当 $n_{\text{TMEO}}/n_{\text{Al}} > 0.26$ 时, 随着添加

表 1 氧化铝气凝胶和硅/铝复合气凝胶热处理前后的物理性能

Table 1 Physical properties of alumina and silica/alumina composite aerogels before and after heat treatment

Sample	Density / (mg·cm ⁻³)	Surface area / (m ² ·g ⁻¹)		d^a / nm		$\Delta L/L_0^b$ / %	
		300 °C	1 200 °C	300 °C	1 200 °C	1 000 °C	1 200 °C
A ₁	93	504	84	24.8	8.3	12	45
A ₂	88	510	110	29.7	7.9	9	32
A ₃	91	513	141	30.4	7.7	5	16
A ₄	85	501	122	31.0	7.9	10	30

^a mean pore diameter; ^b relative shrinkage

TMO 量的增加, 1 000 °C 以上高温处理后的硅/铝复合气凝胶收缩反而越大。样品 A₄ 在高温处理 2 h 后的线性收缩分别为 10% 和 30%, 大于样品 A₃ 的线性收缩, 分析其原因可能是由于硅的引入量过多, 使气凝胶的骨架强度变弱, 在高温下发生明显坍塌。通过 BET 数据可知(表 1), TMO 的加入还有效提高了硅/铝复合气凝胶高温下的比表面积。虽然干燥后样品 A₁、A₂、A₃ 和 A₄ 的比表面积基本相同, 但在 1 200 °C 高温处理后, 样品 A₁、A₂ 和 A₃ 的比表面积依次升高, 分别为 84、110 和 141 m²·g⁻¹, 而样品 A₄ 的比表面积却低于样品 A₃, 为 122 m²·g⁻¹, 由此可知添加适量的 TMO 可以有效地提高硅/铝复合气凝胶高温下的比表面积。分析氧化铝气凝胶高温处理后比表面积下降大的原因: 在高温处理过程中, 气凝胶表面相邻羟基的缩聚使纳米颗粒团簇在一起, 从而导致一系列的晶相转变, 引起结构的坍塌、颗粒的增大和团簇的增加。而在添加 TMO 后, 硅/铝复合气凝胶纳米颗粒表面的 -Si(CH₃)₃ 基团在高温下会产生氧化硅纳米颗粒, 有效地抑制了高温

下的晶体生长, 防止了结构的坍塌、颗粒的增大和团簇的增加, 从而有效地提高了比表面积。但 TMO 的量并不是越多越好, 当 TMO 过多时(如样品 A₄) 将会在氧化铝颗粒表面引入过量的 -Si(CH₃)₃ 基团, 抑制溶胶-凝胶过程中氧化铝骨架的生长, 使其骨架强度变弱且高温下容易发生坍塌, 最终导致比表面积下降。

图 6 为典型样品 A₁ 和 A₃ 高温处理前后的吸脱附等温线和孔径分布。由吸脱附等温线(图 6(a)和(b))可知, 样品 A₁ 和 A₃ 都是典型的介孔材料, 为 IV 型等温线。由表 1 可知, 添加 TMO 制备的硅/铝复合气凝胶的平均孔径(样品 A₂、A₃ 和 A₄ 分别为 29.7、30.4 和 31.0 nm) 大于氧化铝气凝胶的平均孔径(样品 A₁ 为 24.8 nm)。硅/铝复合气凝胶平均孔径增大的原因是: 添加单官能团硅烷 TMO 后, 在氧化铝骨架表面引入的 -Si(CH₃)₃ 基团一定程度上降低了其交联度(如图 4 所示)使孔径变大。由孔径分布图(图 6(c)和(d))可知, 样品 A₃ 比 A₁ 在 1 200 °C 高温处理后的孔径分布变化更小, 孔体积更大(尤其是

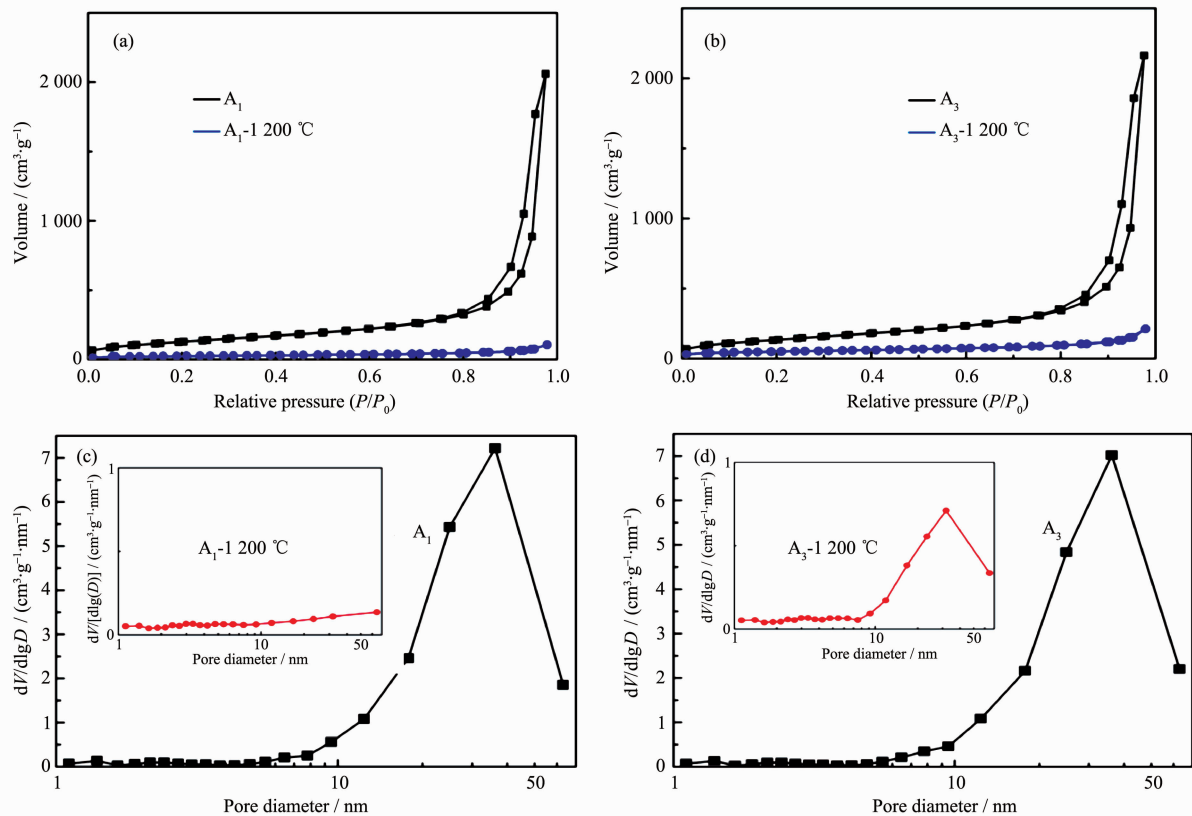


图 6 样品 A₁ (a) 和 A₃ (b) 在 1 200 °C 高温处理前后的吸脱附曲线; 样品 A₁ (c) 和 A₃ (d) 在 1 200 °C 高温处理前后的孔径分布曲线

Fig.6 N₂ adsorption/desorption isotherms of sample A₁ (a) and A₃ (b) before and after heat treatment at 1 200 °C; Pore size distributions of sample A₁ (c) and A₃ (d) before and after heat treatment at 1 200 °C

5~50 nm 之间的介孔)。这表明添加 TMEO 有效地抑制了硅/铝复合气凝胶高温处理过程中介孔的坍塌,提高了其高温热处理后的比表面积,从而有效地提高了其耐温性能。

3 结 论

以仲丁醇铝和三甲基乙氧基硅烷(TMEO)为前驱体,采用溶胶-凝胶法,经乙醇超临界干燥制备了耐高温、成型性好的硅/铝复合气凝胶。通过 TMEO 与氧化铝表面羟基的反应在氧化铝纳米颗粒表面引入了-Si-(CH₃)₃ 基团,这不仅有效地抑制了老化和干燥过程中氧化铝表面相邻羟基的水解和缩聚反应,而且其在高温下分解形成氧化硅纳米颗粒,可以有效抑制氧化铝纳米颗粒在高温下的生长。实验研究发现:当 $n_{\text{TMEO}}/n_{\text{Al}}=0.26$ 时,制备的硅/铝复合气凝胶具有最佳的耐温性能,1 200 °C 高温处理后其线性收缩低至 16%,远低于氧化铝气凝胶的 45%,而比表面积可达 141 m²·g⁻¹,远高于氧化铝气凝胶的 84 m²·g⁻¹。该硅/铝复合气凝胶的制备与研究,将进一步促进耐高温气凝胶材料在航空航天、军事、民用等领域的广泛应用。

参考文献:

- [1] ZHANG Zhi-Hua(张志华), WANG Wen-Qin(王文琴), ZU Guo-Qing(祖国庆), et al. *J. Aeronaut. Mater.*(航空材料学报), **2015**,**35**(1):96-105
- [2] Poco J F, Satcher J H, Hrubesh L M. *Non-Cryst. Solids*, **2001**,**285**(1):57-63
- [3] Mizushima Y, Hori M. *J. Mater. Res.*, **1993**,**8**(11):2993-2999
- [4] Saliger R, Heinrich T, Gleissner T, et al. *J. Non-Cryst. Solids*, **1995**,**186**:113-117
- [5] Himmel B, Gerber T, Burger H, et al. *J. Non-Cryst. Solids*, **1995**,**186**:149-158
- [6] Horiuchi T, Osaki T, Sugiyama T, et al. *J. Non-Cryst. Solids*, **2001**,**291**(3):187-198
- [7] Osaki T, Nagashima K, Watari K, et al. *J. Non-Cryst. Solids*, **2007**,**353**:2436-2442
- [8] FENG Jian(冯坚), GAO Qin-Fu(高庆福), WU Wei(武伟), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2009**,**25**(10):1758-1763
- [9] Zu G Q, Shen J, Zou L P, et al. *Chem. Mater.*, **2013**,**25**:4757-4764
- [10] Zu G Q, Shen J, Wang W Q, et al. *Chem. Mater.*, **2014**,**26**:5761-5772
- [11] Wang W Q, Zhang Z H, Zu G Q, et al. *RSC Adv.*, **2014**,**4**:54864-54871
- [12] Zu G Q, Shen J, Xu W W, et al. *J. Non-Cryst. Solids*, **2011**, **357**(15):2903-2906
- [13] Hou H W, Xie Y, Yang Q, et al. *Nanotechnology*, **2005**,**16**(6):741-745
- [14] Li D Y, Lin Y S, Li Y C, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2008**,**108**(1):276-282
- [15] Munhoz JR A H, Novickis R W, Faldini S B, et al. *Adv. Sci. Technol.*, **2010**,**76**:184-189
- [16] Boumaza A, Favaro L, Ledion J, et al. *Solid State Chem.*, **2009**,**182**(5):1171-1176
- [17] Santos P S, Santos H S, Toledo S P. *Mater. Res.*, **2000**,**3**(4):104-114
- [18] Bodaghi M, Mirhabibi A R, Zolfonun H, et al. *Phase Transitions*, **2008**,**81**(6):571-580