

## 基于双硅氧烷先驱体制备的氧化硅基气凝胶研究进展

何 飞<sup>1,2</sup>, 郁万军<sup>1,2</sup>, 方旻翰<sup>1,2</sup>, 赫晓东<sup>1,2</sup>, 李明伟<sup>3</sup>

(哈尔滨工业大学 1. 特种环境复合材料国防科技重点实验室; 2. 复合材料与结构研究所; 3. 金属精密热加工国防科技重点实验室, 哈尔滨 150001)

**摘 要:** 气凝胶材料具有高比表面积、高孔隙率、低密度、低热导率和高透过率等特性, 在隔热、隔声和光学等领域具有广泛的应用前景。但该类材料纤细骨架构成的多孔结构所呈现的高脆性是限制其应用的主要因素。本文依据硅氧烷先驱体含有不可水解基团数量的特征, 综述了采用全水解双先驱体、全/部分水解双先驱体和部分水解双先驱体等三类采用双硅氧烷先驱体制备气凝胶材料的研究现状, 分析了这三类气凝胶所呈现出的组织结构特征及其在力学、热学、光学和疏水性等方面的性能特点。通过对硅氧烷先驱体类型的选择和组合, 可以设计气凝胶材料的组织结构与性能, 为改善气凝胶材料的力学行为提出了新思路。

**关 键 词:** 氧化硅气凝胶; 双硅氧烷先驱体; 力学性能; 溶胶-凝胶法; 综述

**中图分类号:** TB303    **文献标识码:** A

## An Overview on Silica Aerogels Synthesized by Siloxane Co-precursors

HE Fei<sup>1,2</sup>, YU Wan-Jun<sup>1,2</sup>, FANG Min-Han<sup>1,2</sup>, HE Xiao-Dong<sup>1,2</sup>, LI Ming-Wei<sup>3</sup>

(1. Key Laboratory of Science and Technology on Advanced Composites, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China; 2. Center for Composite Materials, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China; 3. Key Laboratory for Precision Hot Processing of Materials, Harbin Institute of Technology, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

**Abstract:** Due to their unique features, such as high specific surface area, high porosity, low density, low thermal conductivity, and high transmittance, aerogels can be widely applied in the fields of thermal insulation, sound insulation and optics. However, aerogels usually tend to be destructive collapse, due to their porous structures constituted by slightly brittle skeletons, which is a negative factor to restrict their applications. According to the number and variety of non-hydrolytic groups in siloxane precursors, an overview of the literatures is presented on silica aerogels synthesized by three kinds of siloxane co-precursors, *i.e.* integral hydrolytic co-precursors, integral/partial and partial hydrolytic co-precursors. The characteristics of porous structures and properties in mechanics, thermal insulation, optics, and hydrophobicity are analyzed. It is an effective method by choosing appropriate precursors to realize the designs and improve mechanical behaviors of aerogels in respect of structures and properties.

**Key words:** silica aerogels; siloxane co-precursors; mechanical properties; Sol-Gel method; review

气凝胶是一种以纳米量级超细微粒聚集成  
的新型轻质纳米多孔非晶固态材料, 其孔隙率可高达

98%以上。该类材料的纳米三维网络骨架结构使其具有低折射系数、低介电常数(<1.01)、高光学透过

收稿日期: 2015-05-11; 收到修改稿日期: 2015-06-10

基金项目: 特种环境复合材料技术国防科技重点实验室开放基金(9140C490208140C49003)

Key Laboratory Opening Funding of Key Laboratory of Science and Technology on Advanced Composites (9140C490208140C49003)

作者简介: 何 飞(1978-), 男, 副教授. E-mail: hefei@hit.edu.cn

通讯作者: 李明伟, 教授. E-mail: limingwei@hit.edu.cn

率(约 93%)、低密度(可降至  $3 \text{ mg/cm}^3$ , 仅为空气的 2~3 倍)和低热导率( $0.01 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ )等特性<sup>[1]</sup>, 是轻质高效隔热材料的首选材料。但是该类材料并没有得到广泛的应用, 这主要是由于气凝胶纤细且无序的网络多孔结构使其很容易发生破碎<sup>[2]</sup>, 并且 4 个  $\text{sp}^3$  刚性 Si-O 键构成了刚性易脆硅气凝胶的网络结构<sup>[3]</sup>。因此, 通过控制气凝胶的孔结构, 克服其网络骨架结构的脆性、增加强度与韧性, 是值得探索和研究的课题。

Hajar Maleki 等<sup>[4]</sup>针对氧化硅基气凝胶材料, 将改善和提高气凝胶力学性能的方法归结为三大类, 即结构性增强、聚合物增强和纤维增强。结构性增强主要指采用分子式为  $\text{R}_n\text{SiX}_{4-n}$  的有机硅氧烷作为先驱体制备氧化硅基气凝胶, 以提高其气凝胶的力学行为。其中, R 可以为各种形式的烷基、芳基或乙烯基等有机基团, 它在溶胶过程中不参与水解; X 为烷氧基基团, 是参与水解并形成 Si-OH 的主要部分;  $n$  表示不可参与水解基团的数量。聚合物增强主要是利用具有良好增强特性的有机聚合物与脆性氧化硅骨架发生化学交联形成氧化硅/聚合物复合气凝胶, 以此改善气凝胶材料的力学行为。纤维增强是利用各种纤维质材料构成的骨架结构作为增强相, 引入气凝胶纳米颗粒, 从而提高气凝胶力学行为的方法。

在上述方法中, 通过选择不同种类的先驱体实现结构性增强, 往往可使氧化硅基气凝胶材料具有良好的特性, 如高透过性、低制备温度和足够稳定性等<sup>[4]</sup>。根据可参与水解的硅氧烷基团的数量, Rao 等<sup>[5]</sup>将有机硅醇盐分成四类, 如表 1 所示。其中, 直接与 Si 原子共价结合且参与水解的 R 基团将保留在水解缩聚后形成的 Si-O-Si 的网络结构中, 并起着特殊的功能, 如提高疏水性、改善力学行为、影响溶胶-凝胶过程和干燥过程等。

当采用两种含有不同可水解基团的硅氧烷作为

先驱体制备氧化硅基气凝胶时, 可使气凝胶的制备过程和材料特性呈现出新的特征。本文中所谓的双硅氧烷先驱体氧化硅基气凝胶是指以两种不同的有机硅醇盐先驱体代替单一有机硅醇盐先驱体制备出来的氧化硅基气凝胶。与单先驱体气凝胶相比, 双先驱体气凝胶呈现出良好的柔韧性, 并能展现出完美的回弹特性<sup>[6]</sup>。与此同时, 双先驱体气凝胶仍能保持单先驱体气凝胶的高孔隙率、低密度、超疏水性和优良的隔热性能等特性<sup>[6]</sup>。目前, 先驱体的选择、先驱体之间的相对含量、反应添加剂的作用原理等方面已经成为气凝胶研究领域新的热点。

依据可水解基团数量的不同, 可将硅氧烷先驱体分为两类, 即四官能团全水解先驱体和四官能团部分水解先驱体。如果用  $n_1$  和  $n_2$  分别表示两种硅氧烷先驱体中不可参与水解基团的数量, 则依据硅氧烷先驱体水解缩聚反应的结果, 将双先驱体氧化硅基气凝胶分为三类: (1)双先驱体皆为全水解先驱体时制备的气凝胶, 即双先驱体中  $n_1=n_2=0$ , 称为全水解双先驱体氧化硅基气凝胶; (2)双先驱体为全水解和部分水解先驱体时制备的气凝胶, 即双先驱体中  $n_1=0$ 、 $n_2\neq 0$ , 称为全/部分水解双先驱体氧化硅基气凝胶; (3)双先驱体皆为部分水解先驱体时制备的气凝胶, 即  $n_1\neq 0$ 、 $n_2\neq 0$ , 称为部分水解双先驱体氧化硅基气凝胶。

## 1 全水解双先驱体氧化硅基气凝胶

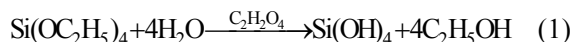
全水解双先驱体氧化硅基气凝胶指的是所选择的两种硅氧烷先驱体, 其四官能团皆可全部参与水解, 两种先驱体缩聚后均可形成由无机的 Si-O-Si 基团构成的三维网络骨架结构。常用的四官能团全水解先驱体主要是 TMOS 和 TEOS, TEOS 的反应原理如反应式(1-3)所示<sup>[7]</sup>:

表 1 含有不同数量不可水解有机基团的有机硅醇盐<sup>[5]</sup>  
Table 1 Organic siloxane precursors containing different non-hydrolytic groups<sup>[5]</sup>

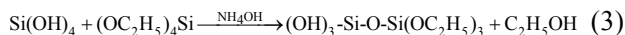
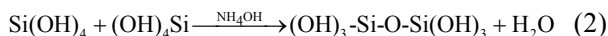
Units	Monofunctional	Difunctional	Trifunctional	Quadrifunctional
Structure	$\begin{array}{c} \text{R} \\   \\ \text{O}-\text{Si}-\text{R} \\   \\ \text{R} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R} \\   \\ \text{O}-\text{Si}-\text{O} \\   \\ \text{R} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R} \\   \\ \text{O}-\text{Si}-\text{O} \\   \\ \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\   \\ \text{O}-\text{Si}-\text{O} \\   \\ \text{O} \end{array}$
Silicon oxide content	$\text{SiO}_{0.5}$	$\text{SiO}_1$	$\text{SiO}_{1.5}$	$\text{SiO}_2$
R:Si	3	2	1	0
$\text{R}_n\text{SiX}_{4-n}$	TMES, TMCS, HMDZ	DMCS	MTMS, PTES	TEOS, TMOS

Note. TMES: trimethylethoxysilane; TMCS: trimethylchlorosilane; HMDZ: hexamethyldisilazane; DMCS: dimethylchlorosilane; MTMS: methyltrimethoxysilane; TEOS: tetraethoxysilane; PTES: phenyltriethoxysilane; TMOS: tetramethoxysilane.

水解:



缩聚:



由于在水解缩聚后形成了脆性的 Si-O-Si 网络结构, 结构强度和柔韧性较差, 干燥时易产生大的毛细压力, 因此通常需采用超临界干燥技术进行干燥。

Donatti 等<sup>[8]</sup>研究了 TMOS 和 TEOS 作为双先驱体在超声分散下的水解行为, 结果表明 TMOS 和 TEOS 的水解以各自独立的形式进行, 且 TMOS 的水解速度快于 TEOS。他们又研究了不同 TMOS/TEOS 比例下气凝胶的结构特征<sup>[9]</sup>, 结果显示, 随着 TMOS 含量的增多, 气凝胶的孔隙率和平均孔径增加。但是此类气凝胶研究报道不多, 这是因为两种先驱体皆可完全水解, 水解之后形式相同, 缩聚之后不引入其他官能团, 获得的气凝胶结构与单一先驱体气凝胶结构差别不大<sup>[9]</sup>。

## 2 全/部分水解双先驱体氧化硅基气凝胶

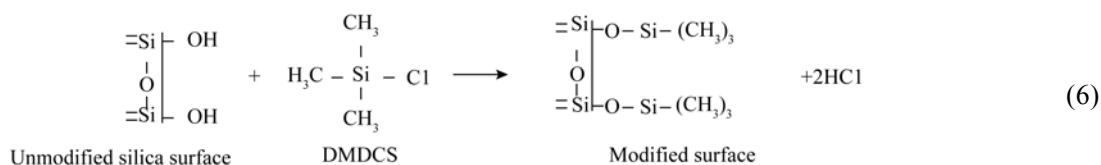
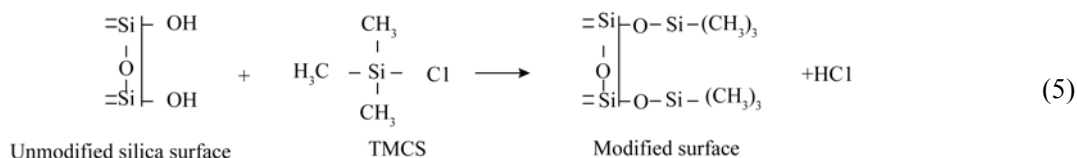
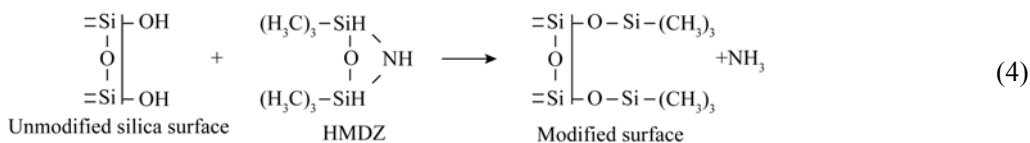
全/部分水解双先驱体氧化硅基气凝胶指的是所选择的两种硅氧烷先驱体, 其中一个的四官能团可全部参与水解, 形成由无机 Si-O-Si 基团构成的骨架结构; 而另一个则仅可部分水解, 在 Si-O-Si 基团中保留不可水解的有机基团, 这些有机基团改变了气凝胶的某些性能。在常见含四水解官能团有机醇盐(如 TEOS 和 TMOS)制备气凝胶的过程中, 引入含有不可水解基团的硅氧烷先驱体, 可以提高气凝胶的疏水特性。通常可采用两种方式引入不可水解基团, 即表面衍生法和共先驱体法<sup>[5,10]</sup>。

### 2.1 表面衍生法

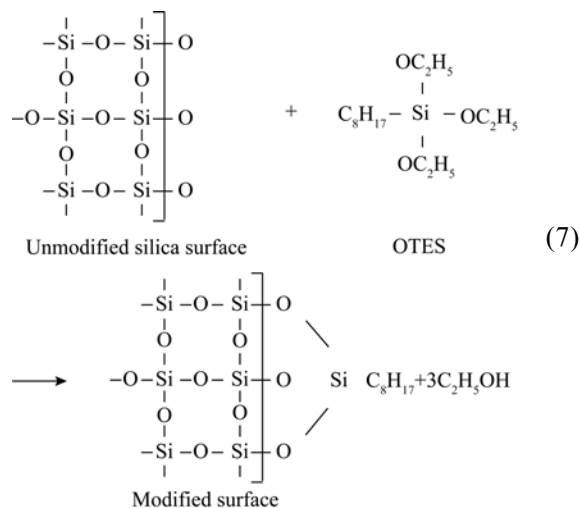
表面衍生法是将醇凝胶浸泡在含有不可水解基团硅烷先驱体作为表面改性剂所配制的溶胶中, 在一定条件下, 使疏水性的 Si-R 基团取代硅醇(Si-OH)表面亲水性的羟基基团, 从而赋予气凝胶疏水特性<sup>[5]</sup>。基于表面衍生法, Rao 等分别研究了 TMCS<sup>[11-12]</sup>、HMDZ<sup>[7,11,13-15]</sup>和二甲基二氯硅烷(dimethyldichlorosilane, DMDCS)<sup>[16]</sup>作为表面改性剂, 对以 TEOS 为先驱体制备的氧化硅醇凝胶进行了表面修饰, 其反应原理如反应式(4-6)所示<sup>[7,16]</sup>。经过表面改性后的湿凝胶经常压干燥即可获得改性气凝胶, 它具有较好的疏水性, 且可以保持到 300℃ 以上。除此之外, 气凝胶仍保持着低密度、低热导率和高透过程等特性, 并具有小的体积收缩和高孔隙率<sup>[7,11-16]</sup>。以无机盐硅酸钠(水玻璃)为先驱体制备的氧化硅气凝胶, 采用上述改性剂同样可以获得类似的疏水效果, 且在空气中的热稳定性可达 450℃ 以上<sup>[17-18]</sup>。Rao 等还分别采用六甲基二硅醚(hexamethyldisiloxane, HMDSO)+HMDZ、TMCS+HMDZ 和 TMCS+HMDSO 作为混合改性剂对氧化硅气凝胶进行了表面修饰<sup>[19]</sup>, 结果显示, 采用 TMCS+HMDSO 混合改性后制得的气凝胶, 具有更高的表面修饰能力, 气凝胶接触角可达 154°, 并可保持 1 年不下降。Rao 等还对比研究了含有 1、2、3 个不可水解基团的硅烷作为改性剂对气凝胶的改性结果, 结果显示, 随着不可水解基团数量的增多, 气凝胶的密度降低、孔隙率增加、接触角增大以及热导率下降<sup>[20]</sup>。另外, 基于无机硅盐(如水玻璃)制备的氧化硅基气凝胶, 采用表面衍生法同样可以实现疏水改性处理, 干燥时发生弹性回复, 并保持气凝胶的高比表面积和高热稳定性<sup>[21-22]</sup>。

### 2.2 共先驱体法

共先驱体法是将含四水解官能团有机硅醇盐和



含不可水解基团的有机硅醇盐共同作为先驱体进行水解缩聚反应制备气凝胶的过程。该方法最初主要用于制备多孔疏水气凝胶涂层, 关注其疏水性和光学特性。Rao 等<sup>[23]</sup>以 TMOS 和甲基三乙氧基硅烷(methyltriethoxysilane, MTES)为双先驱体, 制备出疏水性薄膜。结果表明, 随着 MTES 的增加, 薄膜疏水性随之增加, 其接触角最高可达  $130^\circ$ , 光学透过率却从 97% 降到 57%; 薄膜的疏水性仅能在低于  $250^\circ\text{C}$  下保持。同样基于双先驱体法, Rao 等还分别以甲基三乙氧基硅烷(methyltriethoxysilane, MTES)<sup>[24]</sup>、MTMS<sup>[25]</sup>、苯基三甲氧基硅烷(phenyltrimethoxysilane, PTMS)<sup>[26]</sup>、乙烯基三甲氧基硅烷(vinyltrimethoxysilane, VTMS)<sup>[27]</sup>、异丁基三甲氧基硅烷(iso-butyl trimethoxysilane, iso-BTMS)<sup>[28]</sup>、TMES<sup>[29]</sup>以及正辛基三乙氧基硅烷(octyltriethoxysilane, OTES)<sup>[30]</sup>为表面改性剂, 与 TEOS 组成双先驱体, 制备了具有疏水特性的光学薄膜。该类双先驱体制备氧化硅凝胶的反应原理相似, 以 OTES+TEOS 为例, 其反应原理如反应式(7)所示<sup>[30]</sup>。



Guo 等<sup>[31]</sup>以聚甲基聚硅氧烷(polymethylhydrosiloxane, PMHS)和 TEOS 为先驱体制得 PMHS-TEOS 溶胶, 随后将滤布、滤纸和聚酯海绵等浸入溶胶, 制备了具有高疏水特性的复合材料。经改性的滤布仍能保持良好的柔韧性和可折叠性, 可用于实现高效的油水分离, 并且经过 100 次周期性磨损和强酸强碱处理, 仍可保持较好的疏水性。经改性的聚酯海绵具有较低的密度和较高的孔隙率, 吸油之后可将吸附的油挤压排出。图 1 给出了超级疏水复合材料的制备流程和油水分离实验<sup>[31]</sup>。

Zhang 等<sup>[32]</sup>以 3-(丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷 [3-(methacryloxypropyl)-trimethoxysilane, MEMO] 和 TEOS 为双先驱体, 研究了不同含量 MEMO 对薄膜性能的影响, 研究表明, 随着 MEMO 的增加, 亲水的 Si—OH 基团减少, 有机交联形成的 Si—O<sub>x</sub> 基团引起 Si—O—Si 键的红移, 增加了 Si—O 键之间的距离, 薄膜有机杂化程度提高。当薄膜经过  $500^\circ\text{C}$  热处理之后, 杂化消失成为纯氧化硅。除 TEOS、TMOS 基薄膜外, Rao 等还研究了 TMES<sup>[10]</sup>、TMCS<sup>[33]</sup>作为表面改性剂, 对以甲基三乙氧基硅烷(methyltriethoxysilane, MTES)为先驱体制备的氧化硅醇凝胶进行表面修饰。研究发现, 在相对湿度为 90%、温度为  $30^\circ\text{C}$  条件下, TMES-MTES 改性薄膜的疏水性能可保持 60 d 而不改变<sup>[10]</sup>, TMCS-MTES 薄膜接触角高达  $172^\circ$ , 并且高疏水特性可保持到  $550^\circ\text{C}$ <sup>[33]</sup>。

共先驱体法还可用来制备块状气凝胶材料, 其溶胶配制与制备涂层几乎相同, 所不同的是需将溶胶置于相应的模具中, 并在一定温度下发生凝胶, 形成块状湿凝胶, 经溶剂替换、老化和干燥后获得气凝胶。Rao 等分别采用 MTMS<sup>[34-35]</sup>、乙氧基三甲基硅烷(trimethylethoxysilane, TMES)<sup>[35-36]</sup>、三(羟甲

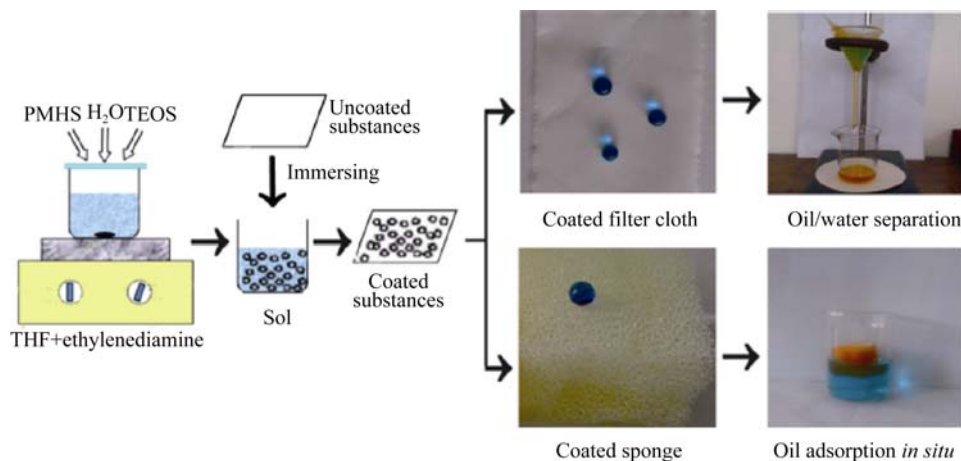


图 1 超级疏水复合材料的制备流程和油水分离实验<sup>[31]</sup>

Fig. 1 Preparation and application of superhydrophobic materials<sup>[31]</sup>

基)氨基甲烷[tris(hydroxymethyl)aminomethane, TAM]<sup>[37]</sup>、DMCS<sup>[35]</sup>和 HMDZ<sup>[35]</sup>等有机硅醇盐作为改性剂与 TMOS 共同作为双先驱体获得改性气凝胶。改性后气凝胶的疏水性随着改性剂含量和不可水解基团数量的增加而增加<sup>[35]</sup>, 其光学透过率随着改性剂含量的增加而降低<sup>[34]</sup>。此外, pH 值和引入的官能团在一定程度上影响凝胶时间及收缩率<sup>[35-36]</sup>。在 TMES+TMOS 改性气凝胶中, 随着改性剂 TMES 含量的增加, 得到的气凝胶虽然体积收缩率从 2% 增加到 10%, 但密度却从 0.085 g/cm<sup>3</sup> 下降到 0.05 g/cm<sup>3</sup><sup>[36]</sup>。

Rao 等还采用上述方法分别以 MTMS<sup>[38-40]</sup>、甲基二甲氧基硅烷(dimethyldimethoxysilane, DMDMS)<sup>[39-40]</sup>、TMES<sup>[39]</sup>、VTMS<sup>[39]</sup>、乙烯基三乙氧基硅烷(vinyltriethoxysilane, VTES)<sup>[39]</sup>、乙基三乙氧基硅烷(ethyltriethoxysilane, ETES)<sup>[39]</sup>、苯基三乙氧基硅烷(phenyltriethoxysilane, PTES)<sup>[39]</sup>、正丙基三甲氧基硅烷(propyltrimethoxysilane, PrTMS)<sup>[39]</sup>、甲氧基三甲基硅烷(trimethylmethoxysilane, TMMS)<sup>[40]</sup>、十六烷基三甲氧基硅烷(hexadecyltrimethoxysilane (HDTMS)<sup>[41]</sup>以及 ETES+PTES<sup>[42]</sup>为改性剂, 与 TEOS 共同作为双先驱体制备块状气凝胶材料, 研究结果显示, 随着不可水解有机基团碳链长度的增加, 改性气凝胶的疏水性逐渐增强<sup>[39]</sup>。由 TMES+TEOS 制备气凝胶的体积收缩率约为 2%, 密度(0.036 g/cm<sup>3</sup>)和热导率[0.042 W/(m·K)]较低、接触角(148°)较大, 但透明性差<sup>[39]</sup>。经 VTMS+TEOS 和 VTES+TEOS 制备的气凝胶, 其热稳性仅可维持在 200℃; 而 PTES+TEOS 制备的气凝胶, 其热稳定性可达到 520℃<sup>[39]</sup>。MTMS+TEOS 制备的气凝胶, 随着 MTMS 含量的增加, 孔径尺寸变大、孔径分布变宽, 并且由于引入了-CH<sub>3</sub> 基团, 气凝胶的疏水性提高, 但其热稳定性仅能保持在 280℃<sup>[38]</sup>。HDTMS+TEOS 制备的气凝胶, 凝胶时间随着 HDTMS 含量的增加而减少, 耐热性仅为 240℃<sup>[41]</sup>。

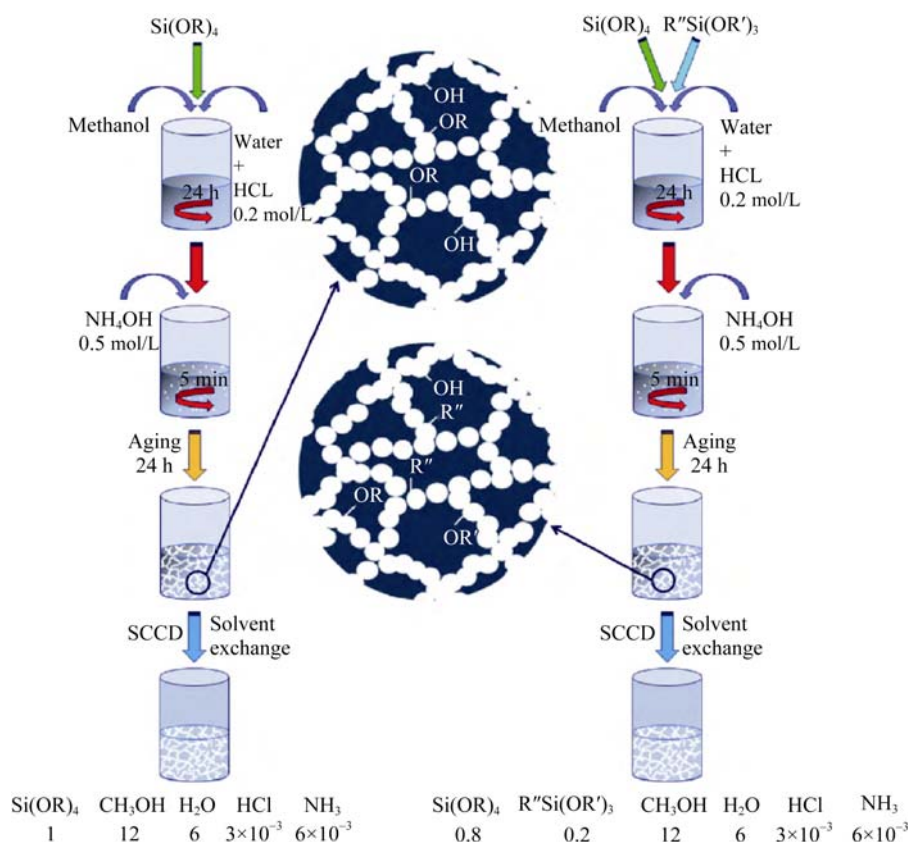
此外, Huang 等<sup>[43]</sup>还研究了聚 2-羟乙基甲基丙烯酸酯[poly(2-hydroxyethyl methacrylate), PHEMA]作为改性剂对 TEOS 基气凝胶的影响, 在获得的改性气凝胶中, PHEMA 链通过分子间或分子内氢键连接到纳米尺度的氧化硅网络结构上。PHEMA-TEOS 气凝胶大部分颗粒的直径在 2~40 nm 范围内, 只有少量颗粒具有微米尺度。经改性后的气凝胶具有光滑的表面、较高的透明度和较好的热稳定性。Li 等<sup>[44-45]</sup>以 TMCS 作为改性剂对 TEOS 基气凝胶进行改性, 并且探究了“种子”增长与直接增长两种机制对改性气凝胶的影响, 结果表明, 这两种方法制得的气凝胶除力学性能有所差别之外差别不大<sup>[44]</sup>; 当

采用一步法, 以 TMCS+TEOS 为先驱体, 可大大缩短气凝胶的制备时间, 并提高其疏水性能<sup>[45]</sup>。Li 等<sup>[46]</sup>以 MTMS 和 TEOS 为双先驱体, 研究了不同氨水含量对双先驱体水解后在碱性条件下的缩聚速度对气凝胶微观结构的影响, 结果显示, 随着氨水含量的增加, 凝胶时间明显缩短, 并且使初始颗粒和团簇先明显增长后降低, 体积收缩率和密度也是先增加后减小。当氨水与(MTMS/TEOS) 的摩尔比为 8.67、氨水浓度为 0.25 mol/L 时, 得到的气凝胶密度为 0.107 g/cm<sup>3</sup>, 孔隙率为 95.1%, 比表面积高达 705.6 m<sup>2</sup>/g, 热稳定性可达到 435℃。

除了对常用的 TMOS 和 TEOS 有机醇盐类气凝胶改性外, Zhou 等<sup>[47]</sup>采用多聚硅氧烷(polyethoxydisiloxane, E-40)和全氟烷基硅烷(perfluoroalkylsilane, PFAS)为双先驱体制备了疏水氧化硅气凝胶。由于氟烷基(fluoroalkyl)基团的空间位阻效应, 使氧化硅气凝胶具有高的比表面积和高疏水性, 并且其热稳定性高达 500℃。Al-Oweini 等<sup>[48-49]</sup>选择不同的 R''Si(OR')<sub>3</sub> 和 Si(OR')<sub>4</sub>(R 和 R' 为甲基或乙基基团; R'' 以(甲基、乙基、正丙基、异丁基、正辛基、乙烯基或苯基基团)有机硅醇盐作为双先驱体, 在双先驱体条件下制备出不同的气凝胶材料, 其制备过程如图 2 所示<sup>[49]</sup>, 结果表明, 由于先驱体水解速率不同导致网络结构中的化学基团浓度不同, 最终会引起气凝胶强度和化学性质有所差异。从氮气吸附法测试结果可知, 具有较大侧链的先驱体获得的气凝胶具有较小的比表面积和孔隙率。利用 TEOS、MTMS、乙基三甲氧基硅烷(ethyltrimethoxysilane, ETMS)或 PrTMS 制备的气凝胶, 比表面积和孔隙率与侧链碳原子数呈线性关系。但是这种线性关系在其他气凝胶中并没有发现, 可见这种关系并不确定。气凝胶内部存在中孔和微孔, 中孔百分比与总孔隙率相关。

全/部分水解双先驱体氧化硅基气凝胶改变了单先驱体气凝胶疏水性较差的特点, 在传统氧化硅网络结构中引入有机基团, 提高了气凝胶疏水性, 但是又不可避免地降低了气凝胶耐热性。当高于一定温度时, 有机基团会分解, 从而造成气凝胶失去疏水性。根据引入有机基团的不同, 气凝胶耐热性也不同, 大部分在 250~500℃ 范围内变化。此外, 双先驱体内含有的有机基团的种类和侧链长度也会影响凝胶时间、孔隙率和密度。双先驱体气凝胶的另一个特点是随着第二先驱体含量的增加, 气凝胶的透明性会逐渐下降。总之, 全/部分水解双先驱体氧化硅基气凝胶具有较好的疏水性, 并且保留了传统气凝胶的高孔隙率、高比表面积、低密度、低收缩



图 2 不同氧化硅气凝胶制备流程图<sup>[49]</sup>Fig. 2 Flow chart illustrating the preparation of different silica aerogels<sup>[49]</sup>

率和一定的光透过性等特点。

### 3 部分水解双先驱体氧化硅基气凝胶

部分水解双先驱体氧化硅基气凝胶是近几年兴起的一个新研究领域。该类气凝胶选择的两种硅氧烷先驱体中各至少含有一个不可水解基团,经水解缩聚后,在  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  网络结构中含有不同种类或数量的有机基团。由该类双先驱体制备的气凝胶,不仅具有良好的疏水性,还具有良好的柔韧性,可克服传统气凝胶材料高脆性的缺点。

为了克服气凝胶的高脆性, Kanamori 等<sup>[50-53]</sup>选择 MTMS 为单先驱体,利用表面活性剂控制相分离,采用一步溶胶-凝胶法制备出具有柔性特征的氧化硅基气凝胶,得到的甲基硅倍半氧烷(methylsil-sesquioxane, MSQ,  $\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5}$ )气凝胶和湿凝胶均具有较低的密度、较好的光学透过性。与传统气凝胶相比较,MSQ 气凝胶内部由于存在不可水解  $-\text{CH}_3$  基团,降低了  $\text{Si}-\text{OH}$  基团的含量,使湿凝胶可以克服常压干燥过程中的体积收缩,实现弹性回复<sup>[51]</sup>。同时,由于  $-\text{CH}_3$  基团之间的相互排斥,使湿凝胶及气凝胶具有较高的柔韧性。虽然 MSQ 气凝胶的韧

性在一定程度上得到了提高,但它仍不能抵抗较强的拉伸以及剪切行为。

基于有机基团可提高气凝胶柔韧性的这一思想, Hayase 等<sup>[6]</sup>首次选择了均含有不可水解基团的双先驱体 MTMS 和 DMDMS 作为硅源,制备出了具有良好柔韧性的氧化硅基气凝胶,其实物照片如图 3 所示。制备时采用了一步(one-pot)添加酸碱催化剂的溶胶-凝胶方式,制备过程简单。该气凝胶呈现良好的柔韧性,其弯曲角度可达  $150^\circ$ ,当撤销外力后,能够较快地恢复原始形状。同时,DMDMS 含量的不同对气凝胶的组织形貌产生较大的影响。随着 DMDMS 含量的增加,气凝胶的孔径和颗粒直径逐渐增大;另一方面,气凝胶的光学透过性下降。随着 DMDMS 含量的进一步增加,会由于过高的憎水性易于生成沉淀,从而难以形成均匀凝胶。

基于文献[6]的制备方法, Hayase 等<sup>[54]</sup>进一步研究表明,该气凝胶经过 100 次弯曲循环实验后,仍可恢复原始状态,如图 4 所示,具有其它气凝胶不可比拟的柔韧特性,它的柔韧性通常随着 DMDMS 含量的增加而增加。这种优异的力学性能使得 MTMS+DMDMS 双先驱体制备的气凝胶可以实现常压干燥。研究结果表明,经常压干燥和超临界干

燥的该类气凝胶组织结构与力学行为基本相同。该类气凝胶具有良好的疏水特性, 接触角可达  $152.6^\circ$ ; 吸附有机溶剂的能力强, 并可通过挤压方式去除有机溶剂实现重复使用, 因而可以应用于油水分离领域。该气凝胶在室温到  $-130^\circ\text{C}$  不会出现玻璃化转变, 可在较低温度下保持高柔性。实验表明, 该材料吸附液氮后仍可恢复至原始状态, 并且其热稳定性可保持至  $320^\circ\text{C}$ 。除此以外, Hayase 等<sup>[54]</sup>还指出可采用相似的制备方法, 通过选择含有不同数量和种类的不可水解有机基团的先驱体, 制备含有不同官能团的柔性气凝胶, 如图 5 所示。

部分水解双先驱体制备氧化硅基气凝胶除了改善其疏水性和力学性能以外, 还可通过改变两种先驱体所带的官能团, 赋予气凝胶一些其他特殊性能。Hayase 等<sup>[55]</sup>以 VTMS 和甲基乙烯基二甲氧基硅烷(vinylmethyldimethoxysilane, VMDMS)为双先驱体制备出同时具备疏水和疏油特性的超双疏气凝胶, 其制备过程和反应原理如图 6 所示。首先, 基于与 MTMS+DMDMS 制备气凝胶相似的过程获得具有疏水性的气凝胶 MG1。然后, 通过巯基-烯点击反应转变成超双疏气凝胶 MG2。获得的超双疏气凝胶

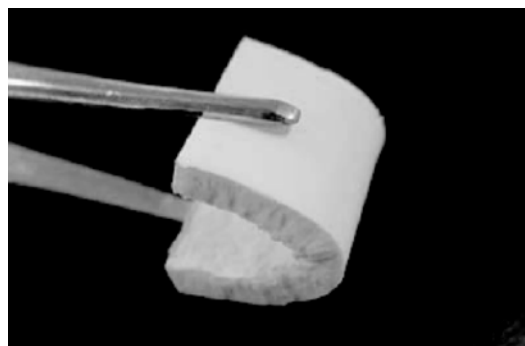


图 3 以 MTMS 和 DMDMS 作为双先驱体常压干燥制备出的柔性气凝胶照片<sup>[6]</sup>

Fig. 3 Digital camera image of the flexible xerogel derived from MTMS and DMDMS co-precursor system<sup>[6]</sup>

MG2 对各种有机溶剂具有较好的疏油效果, 如 MG2 对正十六烷(n-hexadecane)的接触角高达  $151^\circ$ 。同时由于保持着较好的柔韧性, 可被切成任意形状。另外, 由于引入了乙烯基, 导致气凝胶的耐温性下降。当温度升高到  $170^\circ\text{C}$  后, 由于乙烯基的氧化分解, 造成多孔结构坍塌, 从而破坏气凝胶的结构。

随着双先驱体气凝胶研究的深入, 当选择的双先驱体中不可发生水解的有机基团之间发生交联反应, 可以增强气凝胶的骨架强度, 使其力学性能进一步提高。Aravind 等<sup>[56]</sup>以 MTMS 和 3-(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷 [3-(2,3-epoxypropoxy)propyltrimethoxysilane, GPTMS]作为双先驱体, 加入二乙烯三胺(diethylenetriamine, DETA), 在表面活性剂的作用下, 可获得交联改性气凝胶。DETA 的加入可使 GPTMS 中的环氧化合物开环并调节溶胶的 pH, 实现环氧化合物在复合溶胶中的反应。制得的气凝胶具有低热导率 [ $0.0388\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ]和高弹性模量 ( $0.46\text{MPa}$ )。Wang 等<sup>[57]</sup>采用(3-巯基丙基)三甲氧基硅烷[(3-mercaptopropyl)trimethoxysilane, MPTMS]和 VTMS 为先驱体获得了具有优良力学性能的气凝胶。首先, 基于巯基-烯点击反应原理, 使 MPTMS 和 VTMS 反应生成桥接硅倍半氧烷(bridged silsesquioxane)先驱体; 然后, 该先驱体在酸性条件下, 经溶胶-凝胶过程聚合获得湿凝胶; 最后通过真空干燥法制备出气凝胶, 其反应原理和真空干燥过程如图 7 所示。由于 C-S 键的内旋阻力大大小于 C-C 键, 使 MPTMS+VTMS 为双先驱体制备的气凝胶具有较高的柔韧性。另外, 硫醚段具有较低的极性, 可削弱溶胶骨架和溶液之间的作用, 从而有效降低了干燥过程中毛细坍塌的倾向, 对真空干燥条件下获得低密度气凝胶材料起到关键作用。研究还发现, 该气凝胶的性质会随着先驱体浓度的变化而变化。当先驱体浓度增加时, 气凝胶密度增大, 孔隙率下降。此外, 该气凝胶骨架由不规则形状的亚微米块

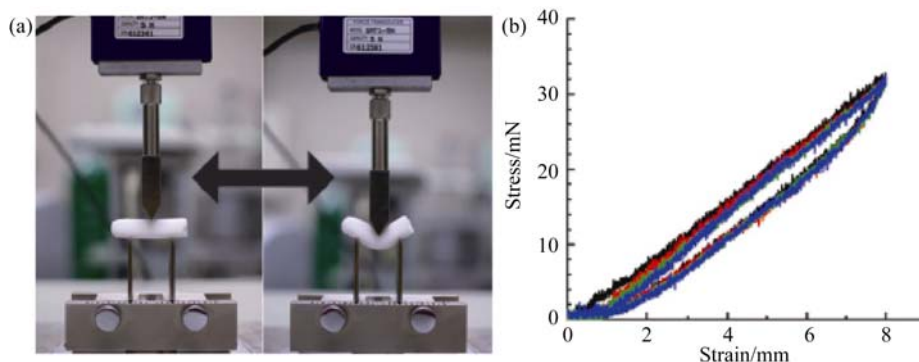


图 4 MTMS+DMDMS 双先驱体制备的气凝胶三点弯曲试验(a)及实验曲线(b)<sup>[54]</sup>

Fig. 4 (a) Photograph and (b) stress-strain curves of a 3-point bending test on the MTMS-DMDMS gel<sup>[54]</sup>

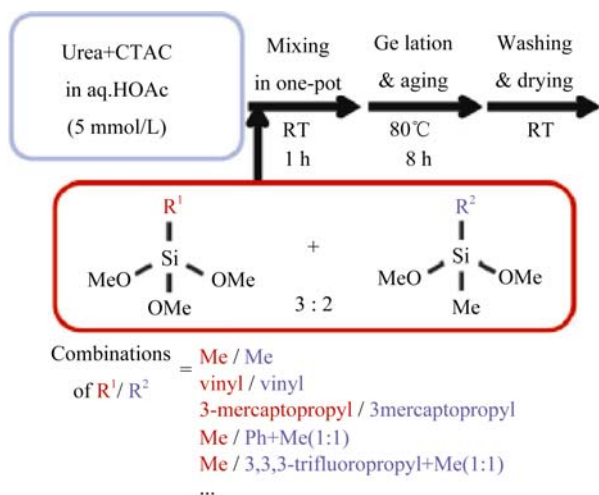
图 5 不同类型双先驱体制备泡沫状气凝胶的流程<sup>[54]</sup>

Fig. 5 Facile synthesis of marshmallow-like gels derived from di- and tri-functional alkoxy-silanes as co-precursors<sup>[54]</sup>

堆积而成, 将其浸渍在水或者乙醇后, 经二次真空干燥后, 宏观尺寸和结构形貌与原始气凝胶差别不大, 结构亦不会发生损坏。

总之, 与全/部分水解双先驱体氧化硅基气凝胶相比, 部分水解双先驱体氧化硅基气凝胶具有更高的柔韧性和更好的疏水性, 这与先驱体内提供了更多的不可水解有机基团有关。通过选择含不可水解基团的先驱体, 可赋予气凝胶一些特殊的性能, 为设计和调控气凝胶性质提供了新的思路。另外, 由于有机基团的大量引入, 将导致气凝胶光学透过性和耐热性下降, 气凝胶孔径和颗粒直径增大, 引起其比表面积和孔隙率下降。表 2 给出了不同先驱体制备的氧化硅基气凝胶性能参数, 从中可以明确

看出不同类材料间的力学、热学、疏水性等性能的差异。

## 4 结束语

目前, 气凝胶材料的研究仍然面临制备成本较高、材料强度低且脆性大、孔结构难以实现精确控制等问题。早期研究一般采用的方法是通过引入新的增强相达到满足材料性能的目标, 但这往往会损失其他性能特征。近些年的研究表明, 通过选择气凝胶的先驱体类型和组合方式, 利用先驱体自身所含有的功能基团的特征, 可为气凝胶的多孔脆性骨架引入特殊的结构, 实现骨架强度的增强或增韧, 从而在一定程度上改善气凝胶材料的性能, 实现其组织结构与性能的设计, 这为气凝胶材料的研究提出了新思路, 并极大地丰富了气凝胶材料的类型。但是, 引入含有不可水解功能基团先驱体为气凝胶材料的制备带来了诸如相分离难以控制或克服等新的问题。因此, 围绕此问题, 可在以下几方面做进一步的研究: (1)改进现有气凝胶材料的制备方法, 深入探索不可水解功能基团之间相互作用可能产生的新性能和用途, 从而丰富气凝胶材料的种类以及应用范围, 使该类材料向着结构-功能一体化的方向发展。(2)深入探讨不同类型先驱体在溶胶-凝胶过程中的反应机理, 研究各种不可水解功能基团间的相互作用对溶胶-凝胶过程的影响机制, 并通过理论模拟为相关研究提供理论指导。(3)尝试将此类新型材料与其它材料进行复合, 拓展其在其他领域应用的可能性。

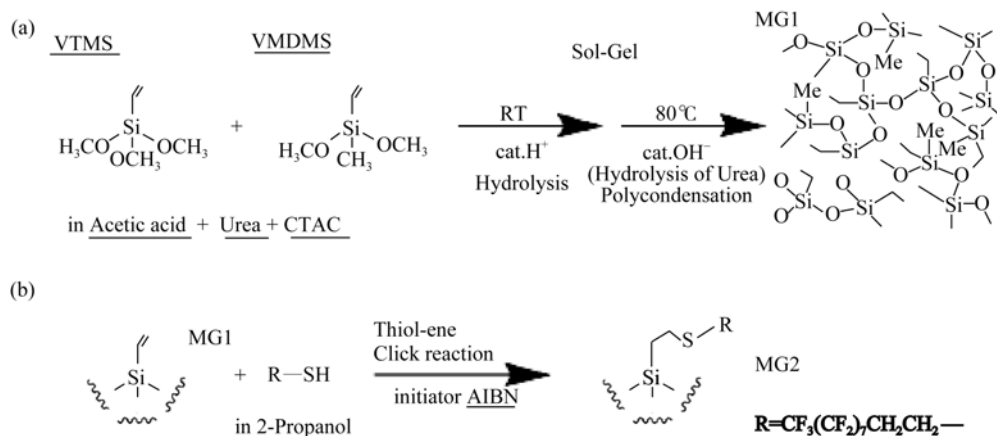
图 6 超双疏气凝胶制备流程和反应原理示意图<sup>[55]</sup>

Fig. 6 Synthetic approach of superamphiphobic aerogels<sup>[55]</sup>

(a) The synthesis for the VTMS+VMDMS marshmallow-like gel (MG1); (b) Synthetic approach for the superamphiphobic aerogels (MG2)



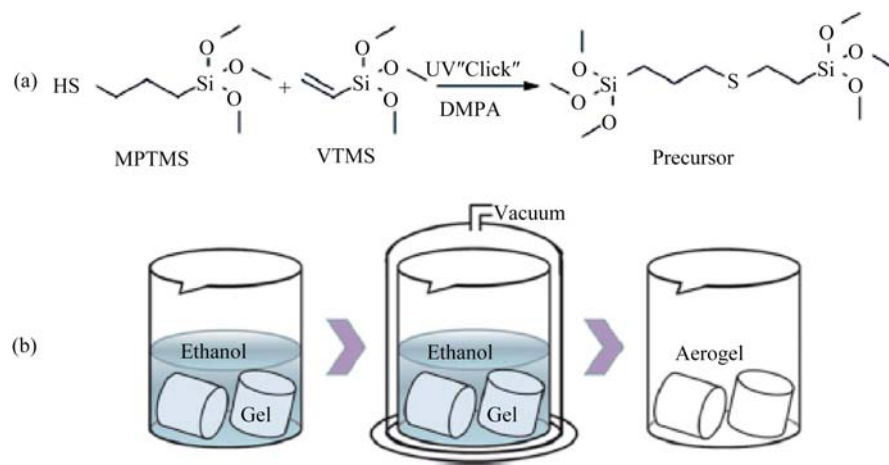


图 7 (a)先驱体合成过程和(b)气凝胶真空干燥过程示意图<sup>[57]</sup>  
Fig. 7 (a) Synthesis of the precursor and (b) procedures of vacuum-drying to obtain aerogels<sup>[57]</sup>

表 2 不同先驱体制备的氧化硅基气凝胶性能参数比较  
Table 2 Comparison of performance parameters of silica aerogels prepared by different precursors

Precursors	Strength/ MPa	Elastic modulus/ MPa	Density/ (g·cm <sup>-3</sup> )	Contact angle/(°)	Thermal conductivity/ (W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	Thermostability /°C
TMOS	0.031,compressed, crushed <sup>[2]</sup>	—	0.12 <sup>[2]</sup>	Hydrophilic <sup>[2]</sup>	0.01~0.03 <sup>[2]</sup>	600 <sup>[2]</sup>
MTMS	>9 MPa, compressed 80%, recovered <sup>[50]</sup>	0.034~0.062 <sup>[1]</sup>	0.04~0.1 <sup>[11]</sup>	158~164 <sup>[1]</sup>	—	257 <sup>[1]</sup>
TMOS+PTES <sup>a</sup>	—	—	0.15 <sup>[5]</sup>	132 <sup>[5]</sup>	—	520 <sup>[5]</sup>
TMOS+PTES <sup>b</sup>	—	—	0.11 <sup>[5]</sup>	121 <sup>[5]</sup>	—	520 <sup>[5]</sup>
TEOS+MTMS <sup>a</sup>	—	—	0.107 <sup>[46]</sup>	120 <sup>[5]</sup>	—	435 <sup>[46]</sup>
TEOS+PTES <sup>a</sup>	—	—	0.33 <sup>[5]</sup>	129 <sup>[5]</sup>	—	520 <sup>[5]</sup>
TEOS +PTES <sup>b</sup>	—	—	0.14 <sup>[5]</sup>	115 <sup>[5]</sup>	—	520 <sup>[5]</sup>
TEOS+HMDZ <sup>b</sup>	—	—	0.09 <sup>[7]</sup>	146 <sup>[7]</sup>	0.08 <sup>[13]</sup>	330 <sup>[7]</sup>
MTMS+ DMDMS	~0.1, compression, recovered	—	—	hydrophobicity	—	320 <sup>[6,54]</sup>
VTMS+ VMDMS	~0.07, compressed 80%, re- covered	—	0.122	150, superamphi- phobic	—	170 <sup>[55]</sup>
MTMS+ GPTMS	~0.17, compressed 35%, re- covered	0.46	0.104	—	0.0388	— <sup>[56]</sup>
MPTMS+ VTMS	compression, recovered	0.117	0.085	—	0.047	— <sup>[57]</sup>

Note: <sup>a</sup> co-precursor method; <sup>b</sup> derivatization method

综上所述,采用双先驱体制备的气凝胶在一定程度上可以改善并克服传统单一气凝胶在疏水性、光学和力学行为等方面的不足,为气凝胶材料的研究开辟新的方向。同时,由于其保持着气凝胶三维网络多孔骨架结构的特征,使其仍然具备气凝胶的低密度、高孔隙率、高比表面积和低热导率等特点,因而具有广泛的应用前景和研究价值。

参考文献:

[1] RAO A V, BHAGAT S D, HIRASHIMA H, *et al.* Synthesis of flexible silica aerogels using methyltrimethoxysilane (MTMS) precursor. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, **300**(1): 279–285.

[2] RANDALL J P, MEADOR M A B, JANA S C. Tailoring mechanical properties of aerogels for aerospace applications. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2011, **3**(3): 613–626.

[3] KANAMORI K, NAKANISHI K. Controlled pore formation in organotrialkoxysilane-derived hybrids: from aerogels to hierarchically porous monoliths. *Chemical Society Reviews*, 2011, **40**(2): 754–770.

[4] MALEKI H, DURÃES L, PORTUGAL A. An overview on silica aerogels synthesis and different mechanical reinforcing strategies. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2014, **385**(2): 55–74.

[5] RAO A V, PAJONK G M, BHAGAT S D, *et al.* Comparative studies on the surface chemical modification of silica aerogels based on

- various organosilane compounds of the type  $R_nSiX_{4-n}$ . *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2004, **350**(12): 216–223.
- [6] 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.
- [7] GURAV J L, RAO A V, BANGI U K H. Hydrophobic and low density silica aerogels dried at ambient pressure using TEOS precursor. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, **471**(1): 296–302.
- [8] DONATTI D A, VOLLET D R. Study of the hydrolysis of TEOS-TMOS mixtures under ultrasound stimulation. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1996, **204**(3): 301–304.
- [9] VOLLET D R, NUNES L M, DONATTI D A, *et al.* Structural characteristics of silica sonogels prepared with different proportions of TEOS and TMOS. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2008, **354**(14): 1467–1474.
- [10] LATTHE S S, DHERE S L, KAPPENSTEIN C, *et al.* Sliding behavior of water drops on Sol-Gel derived hydrophobic silica films. *Applied Surface Science*, 2010, **256**(10): 3259–3264.
- [11] MAHADIK D B, RAO A V, RAO A P, *et al.* Effect of concentration of trimethylchlorosilane (TMCS) and hexamethyldisilazane (HMDZ) silylating agents on surface free energy of silica aerogels. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, **356**(1): 298–302.
- [12] MAHADIK D B, RAO A V, KUMAR R, S. *et al.* Reduction of processing time by mechanical shaking of the ambient pressure dried TEOS based silica aerogel granules. *Journal of Porous Materials*, 2012, **19**(1): 87–94.
- [13] GURAV J L, RAO A V, NADARGI D Y. Study of thermal conductivity and effect of humidity on HMDZ modified TEOS based aerogel dried at ambient pressure. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2009, **50**(3): 275–280.
- [14] GURAV J L, NADARGI D Y, RAO A V. Effect of mixed catalysts system on TEOS-based silica aerogels dried at ambient pressure. *Applied Surface Science*, 2008, **255**(5): 3019–3027.
- [15] GURAV J L, RAO A V, NADARGI D Y, *et al.* Ambient pressure dried TEOS-based silica aerogels: good absorbents of organic liquids. *Journal of Materials Science*, 2010, **45**(2): 503–510.
- [16] PARALE V G, MAHADIK D B, MAHADIK S A, *et al.* Wettability study of surface modified silica aerogels with different silylating agents. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2012, **63**(3): 573–579.
- [17] SHEWALE P M, RAO A V, GURAV J L, *et al.* Synthesis and characterization of low density and hydrophobic silica aerogels dried at ambient pressure using sodium silicate precursor. *Journal of Porous Materials*, 2009, **16**(1): 101–108.
- [18] SHEWALE P M, RAO A V, RAO A P. Effect of different trimethyl silylating agents on the hydrophobic and physical properties of silica aerogels. *Applied Surface Science*, 2008, **254**(19): 6902–6907.
- [19] RAO A P, RAO A V. Modifying the surface energy and hydrophobicity of the low-density silica aerogels through the use of combinations of surface-modification agents. *Journal of Materials Science*, 2010, **45**(1): 51–63.
- [20] RAO A P, RAO A V, PAJONK G M. Hydrophobic and physical properties of the ambient pressure dried silica aerogels with sodium silicate precursor using various surface modification agents. *Applied Surface Science*, 2007, **253**(14): 6032–6040.
- [21] BANGI U K H, RAO A P, HIRASHIMA H, *et al.* Physico-chemical properties of ambiently dried sodium silicate based aerogels catalyzed with various acids. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2009, **50**(1): 87–97.
- [22] GURAV J L, RAO A V, RAO A P, *et al.* Physical properties of sodium silicate based silica aerogels prepared by single step Sol-Gel process dried at ambient pressure. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, **476**(1): 397–402.
- [23] LATTHE S S, NADARGI D Y, RAO A V. TMOS based water repellent silica thin films by co-precursor method using TMES as a hydrophobic agent. *Applied Surface Science*, 2009, **255**(6): 3600–3604.
- [24] LATTHE S S, IMAI H, GANESAN V, *et al.* Porous superhydrophobic silica films by Sol-Gel process. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2010, **130**(1): 115–121.
- [25] GANBAVLE V V, BANGI U K H, LATTHE S S, *et al.* Self-cleaning silica coatings on glass by single step Sol-Gel route. *Surface & Coatings Technology*, 2011, **205**(23): 5338–5344.
- [26] PARALE V G, MAHADIK D B, KAVALE M S, *et al.* Sol-Gel preparation of PTMS modified hydrophobic and transparent silica coatings. *Journal of Porous Materials*, 2013, **20**(4): 733–739.
- [27] LATTHE S S, IMAI H, GANESAN V, *et al.* Ultrahydrophobic silica films by Sol-Gel process. *Journal of Porous Materials*, 2010, **17**(5): 565–571.
- [28] DHERE S L, LATTHE S S, KAPPENSTEIN C, *et al.* Transparent water repellent silica films by Sol-Gel process. *Applied Surface Science*, 2010, **256**(11): 3624–3629.
- [29] LATTHE S S, IMAI H, GANESAN V, *et al.* Superhydrophobic silica films by Sol-Gel co-precursor method. *Applied Surface Science*, 2009, **256**(1): 217–222.
- [30] PARALE V G, MAHADIK D B, MAHADIK S A, *et al.* OTES modified transparent dip coated silica coatings. *Ceramics International*, 2013, **39**(1): 835–840.
- [31] GUO P, ZHAI S, XIAO Z, *et al.* One-step fabrication of highly stable, superhydrophobic composites from controllable and low-cost PMHS/TEOS sols for efficient oil cleanup. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2015, **446**(5): 155–162.
- [32] ZHANG X, WU Y, HE S, *et al.* Structural characterization of sol-gel composites using TEOS/MEMO as precursors. *Surface & Coatings Technology*, 2007, **201**(12): 6051–6058.
- [33] MAHADIK S A, KAVALE M S, MUKHERJEE S K, *et al.* Transparent superhydrophobic silica coatings on glass by Sol-Gel method. *Applied Surface Science*, 2010, **257**(2): 333–339.
- [34] RAO A V, PAJONK G M. Effect of methyltrimethoxysilane as a co-precursor on the optical properties of silica aerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2001, **285**(1): 202–209.
- [35] RAO A V, KULKARNI M M, AMALNERKAR D P, *et al.* Surface chemical modification of silica aerogels using various alkylalkoxy/chloro silanes. *Applied Surface Science*, 2003, **206**(1): 262–270.
- [36] RAO A V, KULKARNI M M. Hydrophobic properties of

- TMOS-TMES-based silica aerogels. *Materials Research Bulletin*, 2002, **37**(9): 1667–1677.
- [37] RAO A V, Wagh P B. Preparation and characterization of hydrophobic silica aerogels. *Materials Chemistry and Physics*, 1998, **53**(1): 13–18.
- [38] RAO A V, HARANATH D. Effect of methyltrimethoxysilane as a synthesis component on the hydrophobicity and some physical properties of silica aerogels. *Microporous and Mesoporous Materials*, 1999, **30**(2): 267–273.
- [39] BHAGAT S D, RAO A V. Surface chemical modification of TEOS based silica aerogels synthesized by two step (acid-base) Sol-Gel process. *Applied Surface Science*, 2006, **252**(12): 4289–4297.
- [40] NADARGI D Y, KALESH R R, RAO A V. Rapid reduction in gelation time and impregnation of hydrophobic property in the tetraethoxysilane (TEOS) based silica aerogels using  $\text{NH}_4\text{F}$  catalyzed single step Sol-Gel process. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, **480**(2): 689–695.
- [41] HEGDE N D, RAO A V. Organic modification of TEOS based silica aerogels using hexadecyltrimethoxysilane as a hydrophobic reagent. *Applied Surface Science*, 2006, **253**(3): 1566–1572.
- [42] RAO A V, HEGDE N D, Shewale P M. Imperviousness of the hydrophobic silica aerogels against various solvents and acids. *Applied Surface Science*, 2007, **253**(9): 4137–4141.
- [43] HUANG S L, CHIN W K, YANG W P. Structural characteristics and properties of silica<sub>poly</sub>(2-hydroxyethyl methacrylate) (PHEMA) nanocomposites prepared by mixing colloidal silica or tetraethoxysilane (TEOS) with PHEMA. *Polymer*, 2005, **46**(6): 1865–1877.
- [44] LI J, CAO J, YANG M, *et al.* ‘Seeded’ growth of silica aerogel by tetraethoxysilane and trimethylchlorosilane co-precursor method. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2013, **362**(1): 216–221.
- [45] LI J, CAO J, HUO L, *et al.* One-step synthesis of hydrophobic silica aerogel *via in situ* surface modification. *Materials Letters*, 2012, **87**(11): 146–149.
- [46] LI Z, CHENG X, HE SONG, *et al.* Preparation of ambient pressure dried MTMS/TEOS co-precursor silica aerogel by adjusting  $\text{NH}_4\text{OH}$  concentration. *Materials Letters*, 2014, **129**(8): 12–15.
- [47] ZHOU B, SHEN J, WU Y, *et al.* Hydrophobic silica aerogels derived from polyethoxydisiloxane and perfluoroalkylsilane. *Materials Science and Engineering C*, 2007, **27**(5-8): 1291–1294.
- [48] AL-OWEINI R, EL-RASSY H. Synthesis and characterization by FTIR spectroscopy of silica aerogels prepared using several  $\text{Si}(\text{OR})_4$  and  $\text{R}''\text{Si}(\text{OR}')_3$  precursors. *Journal of Molecular Structure*, 2009, **919**(1/2/3): 140–145.
- [49] AL-OWEINI R, EL-RASSY H. Surface characterization by nitrogen adsorption of silica aerogels synthesized from various  $\text{Si}(\text{OR})_4$  and  $\text{R}''\text{Si}(\text{OR}')_3$  precursors. *Applied Surface Science*, 2010, **257**(1): 276–281.
- [50] 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.
- [51] KANAMORI K, AIZAWA M, NAKANISHI K, *et al.* Elastic organic-inorganic hybrid aerogels and xerogels. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2008, **48**(1): 172–181.
- [52] KANAMORI K, NAKANISHI K, HANADA T. Sol-Gel synthesis, porous structure, and mechanical property polymethylsilsesquioxane aerogels. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2009, **117**(12): 1333–1338.
- [53] KANAMORI K, KODERA Y, HAYASE G, *et al.* Transition from transparent aerogels to hierarchically porous monoliths in polymethylsilsesquioxane Sol-Gel system. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, **357**(2): 336–344.
- [54] HAYASE G, KANAMORI K, FUKUCHI M, *et al.* Facile synthesis of marshmallow-like macroporous gels usable under harsh conditions for the separation of oil and water. *Angewandte Chemie*, 2013, **125**(7): 2040–2043.
- [55] HAYASE G, KANAMORI K, HASEGAWA G, *et al.* A superamphiphobic macroporous silicone monolith with marshmallow-like flexibility. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, **52**(41): 1–5.
- [56] ARAVIND P R, NIEMEYER P, RATKE L. Novel flexible aerogels derived from methyltrimethoxysilane/3-(2,3-epoxypropoxy) propyltrimethoxysilane co-precursor. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2013, **181**(11): 111–115.
- [57] WANG Z, DAI Z, WU J J, *et al.* Vacuum-dried robust bridged silsesquioxane aerogels. *Advanced Materials*, 2013, **25**(32): 4494–4497.