

# 常压干燥工艺制备 SiO<sub>2</sub> 纳米纤维-SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶及其表征

李可<sup>1,2,3</sup>, 陈林<sup>2,3\*</sup>, 牛胜杰<sup>1,2,3</sup>, 郑康<sup>2,3</sup>, 张献<sup>2,3</sup>, 田兴友<sup>2,3</sup>

(1. 中国科学院合肥物质科学研究院应用技术研究所, 安徽合肥 230088;

2. 中国科学技术大学, 安徽合肥 230026; 3. 中国科学院光伏与节能材料重点实验室, 安徽合肥 230088)

**摘要:**以正硅酸乙酯 (TEOS) 为硅源, 原位合成的 SiO<sub>2</sub> 纳米纤维为增强相, 采用溶胶-凝胶法、三甲基氯硅烷 (TMCS) 表面改性和常压干燥工艺制备 SiO<sub>2</sub> 纳米纤维-SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶, 利用 SEM、XRD、FT-IR、BET 和 TG 等手段对复合气凝胶的相关结构和性质进行表征, 研究了 SiO<sub>2</sub> 纳米纤维的复合对气凝胶的影响。结果表明, SiO<sub>2</sub> 纳米纤维的加入可以形成有效的骨架结构, 改善气凝胶的微观形貌和空间结构, 并且有着良好的兼容性、分散性和热稳定性, 保持了较高的孔隙率等优良性能, 所得复合气凝胶孔径为 10~20 nm, 孔隙率达 97%。

**关键词:** SiO<sub>2</sub> 气凝胶; SiO<sub>2</sub> 纳米纤维; 常压干燥; 复合材料

中图分类号: TB332

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)08-0172-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2018.08.037

## Preparation of SiO<sub>2</sub> nanofibers-SiO<sub>2</sub> composite aerogel via atmospheric pressure drying method and its characterization

LI Ke<sup>1,2,3</sup>, CHEN Lin<sup>2,3\*</sup>, NIU Sheng-jie<sup>1,2,3</sup>, ZHENG Kang<sup>2,3</sup>, ZHANG Xian<sup>2,3</sup>, TIAN Xing-you<sup>2,3</sup>

(1. Institute of Applied Technology, Hefei Institutes of Physical Science, Chinese Academy of Sciences,

Hefei 230088, China; 2. University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China; 3. Key

Laboratory of Photovoltaic and Energy Conservation Materials, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230088, China)

**Abstract:** SiO<sub>2</sub> nanofibers-SiO<sub>2</sub> composite aerogel is prepared through sol-gel method, trimethyl chlorosilane-leading surface modification method and atmospheric pressure drying method, with tetraethyl orthosilicate (TEOS) as silicon source and in-situ synthesized SiO<sub>2</sub> nanofibers as reinforcing phase. The structure and properties of the composite aerogel are characterized by scanning electron microscopy, X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, BET surface analysis and thermogravimetric analysis. The effects of SiO<sub>2</sub> nanofibers on the aerogels are also investigated. The results show that the addition of SiO<sub>2</sub> nanofibers can form an effective framework structure to improve the micro morphology and space structure of the aerogel with good compatibility, dispersion and thermal stability, maintaining high porosity. The obtained composite aerogel has a pore size in the range of 10-20 nm and a porosity of 97%.

**Key words:** silica aerogel; SiO<sub>2</sub> nanofibers; atmospheric pressure drying; composite materials

气凝胶是一种具有优异性能的纳米多孔轻质材料<sup>[1]</sup>。其中, SiO<sub>2</sub> 气凝胶是以 SiO<sub>2</sub> 微粒为基本单元的多孔纳米材料, 具有低导热率、低密度、高孔隙率、高比表面积、低折射率和疏水性等特性, 在绝热、建筑、航空、电子、催化和生物医学等方面都有着广泛的应用<sup>[2-4]</sup>。

气凝胶的制备通常选用超临界干燥工艺, 该方法能有效防止醇凝胶的收缩, 但超临界干燥设备条件复杂、生产成本较高且危险性较高, 所以操作简单、安全系数高的常压干燥工艺更加受到人们的关注<sup>[5]</sup>。常压干燥时气凝胶的表面张力会引起很大的毛细管力, 易导致气凝胶结构的坍塌。为避免该

情况的发生可通过增强气凝胶的骨架结构、减小气液界面张力及增加疏水基团等方法改善<sup>[6]</sup>。

纯 SiO<sub>2</sub> 气凝胶强度低、韧性差, 极大地限制了气凝胶的实际应用, 因此, 如何提高气凝胶的力学性能已成为近年来十分热门的课题<sup>[7-8]</sup>。研究表明, 采用纤维作为增强相, 可以有效提高 SiO<sub>2</sub> 气凝胶的力学性能<sup>[9]</sup>。常见的添加纤维有玻璃纤维<sup>[10]</sup>、陶瓷纤维<sup>[11]</sup>、莫来石纤维<sup>[12]</sup>、芳纶纤维<sup>[13]</sup>和碳纤维<sup>[14]</sup>等, 但这些纤维的引入往往需要改性剂来提高纤维表面和二氧化硅界面之间的相容性, 而复合 SiO<sub>2</sub> 纤维则避免了这一问题, 且不会发生其他副反应。

笔者通过溶胶-凝胶法和常压干燥工艺制备了

收稿日期: 2017-12-19; 修回日期: 2018-06-07

作者简介: 李可 (1993-), 男, 硕士, 研究方向为纳米多孔气凝胶材料, kelichn@126.com; 陈林 (1979-), 男, 博士, 研究员, 研究方向为有机无机纳米复合材料, 通讯联系人, chenlin@issp.ac.cn。

纯 SiO<sub>2</sub> 气凝胶,并采用原位合成的 SiO<sub>2</sub> 纳米纤维与纯 SiO<sub>2</sub> 气凝胶进行复合,制备了 SiO<sub>2</sub> 纳米纤维-SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶,并通过 SEM、XRD、FT-IR、BET 及 TG 等对其结构进行表征。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂材料

正硅酸乙酯 (TEOS)、乙醇、盐酸、氨水、正己烷、三甲基氯硅烷 (TMCS)、聚乙烯烷基吡咯 (PVP)、正戊醇、二水柠檬酸三钠,均为分析纯。

### 1.2 纯 SiO<sub>2</sub> 气凝胶的制备

将正硅酸乙酯、乙醇、去离子水按照摩尔比 1:10:5 加入烧杯中混合均匀,用盐酸试剂调节混合溶液的 pH 为 2~3 后,于室温下磁力搅拌 2 h 使其充分水解,然后加入氨水静置使其溶胶-凝胶化,待其在烧杯中倾斜 45° 不流动时即形成醇凝胶。将得到的醇凝胶浸入 55℃ 乙醇溶液中老化 48 h,此过程中用乙醇置换 2 次,然后加入体积比为 2:1:8 的三甲基氯硅烷/乙醇/正己烷混合溶液中静置 48 h 对其改性,将改性完成后的醇凝胶放入正己烷中反复浸泡、冲洗,除去表面改性剂以及其他反应产物,最后在 60、80、120℃ 依次干燥 12 h 得到纯 SiO<sub>2</sub> 气凝胶。

### 1.3 SiO<sub>2</sub> 纳米纤维-SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶的制备

取 15 g 聚乙烯吡咯烷酮加入到装有 150 mL 正戊醇的玻璃烧瓶中,超声处理 2 h 后,加入 15 mL 乙醇、4.2 mL 去离子水和 15 mL 的 0.18 mol/L 柠檬酸三钠溶液摇匀静置,然后加入 3 mL 氨水摇匀,再向混合物中加入 1.5 mL 正硅酸乙酯后在 90℃ 下分别静置不同时间,最后将反应混合物离心,用乙醇洗涤数次得到不同长度的 SiO<sub>2</sub> 纳米纤维<sup>[15]</sup>。将得到的 SiO<sub>2</sub> 纳米纤维溶于乙醇并超声处理 10 min,之后加入纯 SiO<sub>2</sub> 气凝胶的前驱体溶液中,制备复合气凝胶的过程同纯 SiO<sub>2</sub> 气凝胶。

### 1.4 表征与测试

利用 FEI 公司生产的 Sirion 200 场发射扫描电子显微镜对样品的微观形貌进行表征。利用 PANalytical 公司生产的 X'Pert 粉末 X 射线衍射仪对样品进行物相分析,以 Cu 靶激发的 K $\alpha$  辐射为辐射源,管电压为 40 kV,管电流为 40 mA,扫描范围为 5~90°,扫描速度为 2°/min,温度为室温。利用 Thermo Nicolet 公司生产的 NEXUS 智能型傅里叶红外-拉曼光谱仪对样品的官能团进行分析,利用 KBr 压片法制备试样,测定波数范围为 4 000~500 cm<sup>-1</sup>。利用 Micromeritics 公司生产的 Tristar II 3020M 全自

动比表面积和孔隙分析仪测试样品的比表面、吸附-脱附等温线、孔径分布曲线等,环境温度为 300 K,吸附介质为 N<sub>2</sub>,计算方法为 BJH。利用 Perkin-Elmer 公司生产的 Pyris 1 型热重分析仪测试样品的 TGA 曲线,气氛为氮气,升温速率为 10℃/min,升温范围在 50~700℃ 之间。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品形貌及微观结构分析

纯 SiO<sub>2</sub> 气凝胶、不同反应时间的 SiO<sub>2</sub> 纳米纤维和 SiO<sub>2</sub> 纳米纤维-SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶的 SEM 图如图 1 所示。

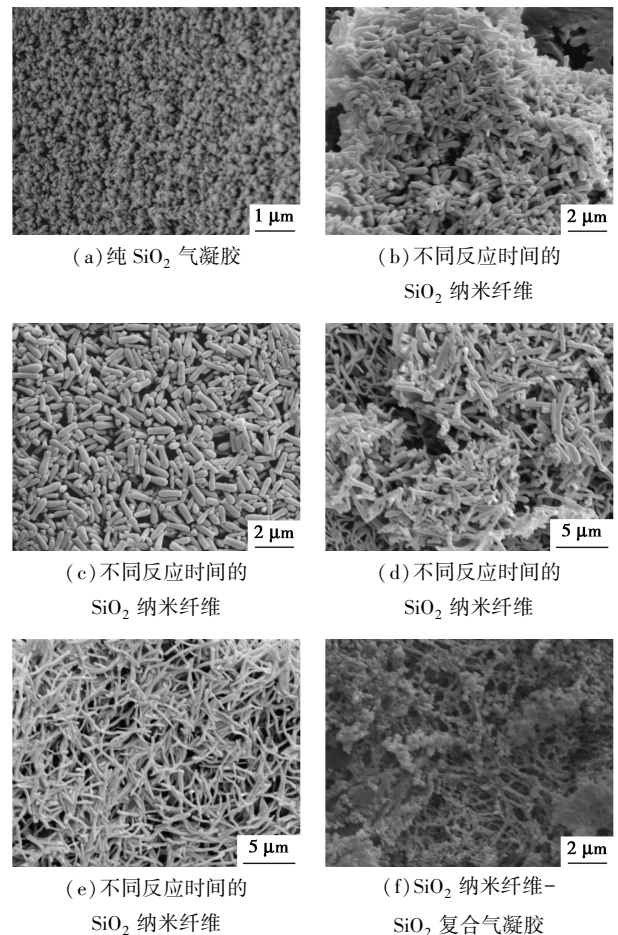


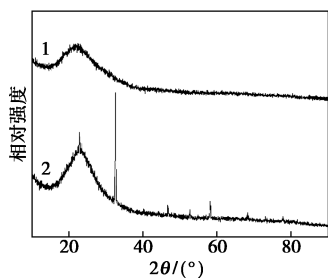
图 1 纯 SiO<sub>2</sub> 气凝胶、不同反应时间的 SiO<sub>2</sub> 纳米纤维和 SiO<sub>2</sub> 纳米纤维-SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶的 SEM 图

从图 1(a) 中可以看出, SiO<sub>2</sub> 气凝胶是具有纳米量级超细微粒子相互聚集形成的纳米多孔网络结构,其骨架孔隙中充满气态分散介质。从图 1(b)、(c)、(d)、(e) 中可以看出,可通过改变合成过程的条件来制备不同长度的纳米纤维,即加热时间越长,得到的纳米纤维长度越长。从图 1(f) 可以看出, SiO<sub>2</sub> 纳米纤维和 SiO<sub>2</sub> 气凝胶基质之间没有明显的

边界,说明 SiO<sub>2</sub> 纳米纤维与 SiO<sub>2</sub> 凝胶基体可以很好结合,具有完美的兼容性;另一方面, SiO<sub>2</sub> 纤维能够相互缠结形成有效的骨架结构支撑基体,使整个复合体系相互交联形成三维网络结构,改善 SiO<sub>2</sub> 气凝胶的微观形貌和空间结构。

### 2.2 物相分析

纯 SiO<sub>2</sub> 气凝胶与 SiO<sub>2</sub> 纳米纤维-SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶的 XRD 谱图如图 2 所示。



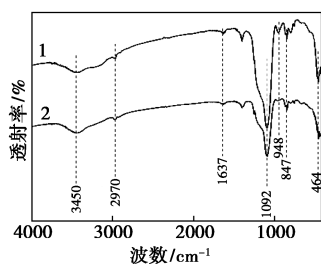
1—纯 SiO<sub>2</sub> 气凝胶;2—SiO<sub>2</sub> 纳米纤维-SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶

图 2 纯 SiO<sub>2</sub> 气凝胶 SiO<sub>2</sub> 纳米纤维-SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶 XRD 谱图

由图 2 可以看出,纯 SiO<sub>2</sub> 气凝胶在  $2\theta=15\sim 30^\circ$  之间有 1 个馒头峰,该峰为非晶材料的特征衍射峰,表明纯 SiO<sub>2</sub> 气凝胶属于典型的非定型结构。而复合气凝胶在  $2\theta=23,33,58^\circ$  出现 SiO<sub>2</sub> 的特征衍射峰,表明引入的 SiO<sub>2</sub> 纳米纤维以晶体的形式呈现。

### 2.3 红外光谱分析

纯 SiO<sub>2</sub> 气凝胶与 SiO<sub>2</sub> 纳米纤维-SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶的红外光谱图如图 3 所示。



1—纯 SiO<sub>2</sub> 气凝胶;2—SiO<sub>2</sub> 纳米纤维-SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶

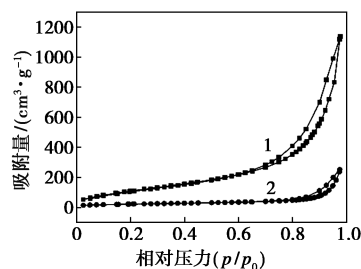
图 3 纯 SiO<sub>2</sub> 气凝胶和 SiO<sub>2</sub> 纳米纤维-SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶的 FT-IR 图

由图 3 可以看出,2 条谱线的出峰位置基本一致。1 092 cm<sup>-1</sup> 和 464 cm<sup>-1</sup> 处出现较明显的吸收谱峰,这是由于 Si—O—Si 的不对称性伸缩振动和对称性弯曲振动引起,这 2 个强吸收峰也是 SiO<sub>2</sub> 气凝胶的特征峰。在 3 450、1 637 cm<sup>-1</sup> 和 948 cm<sup>-1</sup> 附近的吸收峰是由于 O—H 键的反对称性伸缩振动、H—OH 的弯曲振动以及 Si—OH 的伸缩振动造成,

说明气凝胶的表面存在大量的—OH 集团。2 970 cm<sup>-1</sup> 和 847 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰则是—CH<sub>3</sub> 的反对称性伸缩振动引起的,进一步说明经过 TMCS 改性后,凝胶表面和孔隙内部会覆盖一层疏水性的烷基基团,可以有效减小常压干燥过程中产生的毛细管力而避免气凝胶收缩破坏<sup>[16]</sup>。

### 2.4 孔结构分析

纯 SiO<sub>2</sub> 气凝胶与 SiO<sub>2</sub> 纳米纤维-SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线如图 4 所示。



1—纯 SiO<sub>2</sub> 气凝胶;2—SiO<sub>2</sub> 纳米纤维-SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶

图 4 纯 SiO<sub>2</sub> 气凝胶和 SiO<sub>2</sub> 纳米纤维-SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线

根据 BDDT (Brunauer deming deming teller) 分类,纯 SiO<sub>2</sub> 气凝胶和 SiO<sub>2</sub> 纳米纤维-SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶的曲线均属于典型的高孔隙率纳米多孔材料产生的第 IV 类型等温线,表明样品均为介孔结构材料(孔径在 2~50 nm 之间)。对于介孔材料而言,吸附过程中气体分子在固体表面上发生多层吸附,当孔壁上的吸附层达到足够厚度时会发生凝聚现象;而脱附过程中仅在毛细管中的液面上的蒸汽压力不能使吸附的分子脱附,要使其脱附就需要更小的压力,相同压力下吸附的不可逆性造成了图 4 中的脱附滞后现象。

纯 SiO<sub>2</sub> 气凝胶和 SiO<sub>2</sub> 纳米纤维-SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶的孔径分布如图 5 所示,孔结构特性参数如表 1 所示。

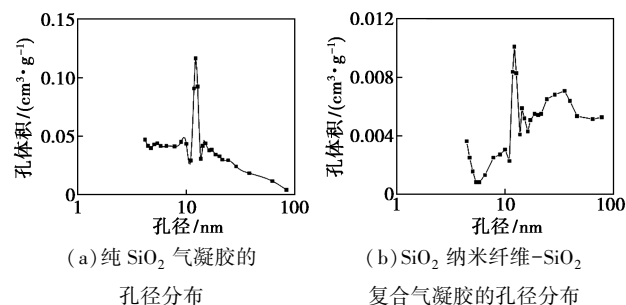


图 5 纯 SiO<sub>2</sub> 气凝胶和 SiO<sub>2</sub> 纳米纤维-SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶的孔径分布图

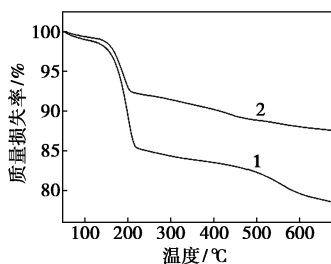
表 1 纯 SiO<sub>2</sub> 气凝胶和 SiO<sub>2</sub> 纳米纤维-SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶的孔结构特性

样品	孔体积/ (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	平均孔径/ nm	孔隙率/ %
纯 SiO <sub>2</sub> 气凝胶	1.76	15.91	97.785
SiO <sub>2</sub> 纳米纤维复合气凝胶	0.39	19.75	97.548

由图 5 可以看出,纯 SiO<sub>2</sub> 气凝胶和复合气凝胶的孔径分布均集中在 10~20 nm 附近,而表 1 中的数据证实他们的平均孔径分别是 15.91 nm 和 19.75 nm,孔隙率也都在 97% 以上。由于部分多孔结构已与 SiO<sub>2</sub> 纳米纤维相结合,所以 SiO<sub>2</sub> 纳米纤维-SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶的孔隙体积比纯 SiO<sub>2</sub> 气凝胶的孔隙体积小,也进一步改良了纯 SiO<sub>2</sub> 气凝胶过于疏松的缺点<sup>[17]</sup>。

### 2.5 热稳定性分析

纯 SiO<sub>2</sub> 气凝胶和 SiO<sub>2</sub> 纳米纤维-SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶在氮气环境中的热重曲线如图 6 所示。



1—纯 SiO<sub>2</sub> 气凝胶;2—SiO<sub>2</sub> 纳米纤维-SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶

图 6 纯 SiO<sub>2</sub> 气凝胶和 SiO<sub>2</sub> 纳米纤维-SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶的热重曲线

从图 6 中可以看出,纯 SiO<sub>2</sub> 气凝胶在 125~220°C 之间存在 13% 的质量损失,而 SiO<sub>2</sub> 纳米纤维-SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶在 138~208°C 之间只存在 8% 的质量损失,原因在于气凝胶中部分残留的乙醇、水的解吸,以及表面羟基、表面烷基的缩合。通过对比说明 SiO<sub>2</sub> 气凝胶本身具有良好的热稳定性, SiO<sub>2</sub> 纳米纤维的引入对其热稳定性有进一步的改善。

### 3 结论

气凝胶有着纳米多孔的网络结构, SiO<sub>2</sub> 纳米纤维的加入可以形成有效的骨架结构,改善其微观形貌和空间结构,并且有着良好的兼容性、分散性和热稳定性,保持了较高的孔隙率等优良性能,所得复合气凝胶孔径在 10~20 nm 附近,孔隙率达 97%,在催化吸附领域具有广阔的应用前景。相对于其他纤维共混添加的方法,在制备气凝胶过程中采用原位合

成 SiO<sub>2</sub> 纳米纤维的方法,解决了相容分散性差的难题,对未来复合材料的合成提供新的思路。

### 参考文献

- [1] Aegerter M, Leventis N, Koebel M M. Aerogels handbook [M]. New York: Springer Science & Business Media, 2011.
- [2] Bheekhun N, Abu Talib A R, Hassan M R. Aerogels in aerospace: An overview [J]. Advances in Materials Science and Engineering, 2013, 2013: 1-18.
- [3] Cuce E, Cuce P M, Wood C J, et al. Toward aerogel based thermal superinsulation in buildings: A comprehensive review [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2014, 34: 273-299.
- [4] Boday D J, Stover R J, Muriithi B, et al. Strong, low-density nanocomposites by chemical vapor deposition and polymerization of cyanoacrylates on aminated silica aerogels [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2009, 1(7): 1364-1369.
- [5] Shao Z, He X, Niu Z, et al. Ambient pressure dried shape-controllable sodium silicate based composite silica aerogel monoliths [J]. Materials Chemistry and Physics, 2015, 162: 346-353.
- [6] Hwang S W, Jung H, Hyun S H, et al. Effective preparation of crack-free silica aerogels via ambient drying [J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2007, 41(2): 139-146.
- [7] Maleki H, Durães L, Portugal A. An overview on silica aerogels synthesis and different mechanical reinforcing strategies [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2014, 385: 55-74.
- [8] Maleki H, Durães L, Portugal A. Synthesis of mechanically reinforced silica aerogels via surface-initiated reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization [J]. J Mater Chem A, 2015, 3(4): 1594-1600.
- [9] 梁玉莹, 吴会军, 游秀华, 等. 纤维改善 SiO<sub>2</sub> 气凝胶的力学和隔热性能研究进展 [J]. 硅酸盐通报, 2017, 36(4): 1216-1222.
- [10] Yuan B, Ding S, Wang D, et al. Heat insulation properties of silica aerogel/glass fiber composites fabricated by press forming [J]. Materials Letters, 2012, 75: 204-206.
- [11] Deng Z, Wang J, Wu A, et al. High strength SiO<sub>2</sub> aerogel insulation [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1998, 225(Supplement C): 101-104.
- [12] 董志军, 李轩科, 袁观明. 莫来石纤维增强 SiO<sub>2</sub> 气凝胶复合材料的制备及性能研究 [J]. 化工新型材料, 2006, (7): 58-61.
- [13] Li Z, Cheng X, He S, et al. Aramid fibers reinforced silica aerogel composites with low thermal conductivity and improved mechanical performance [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2016, 84: 316-325.
- [14] Słosarczyk A, Wojciech S, Piotr Z, et al. Synthesis and characterization of carbon fiber/silica aerogel nanocomposites [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2015, 416: 1-3.
- [15] Datskos P, Sharma J. Synthesis of segmented silica rods by regulation of the growth temperature [J]. Angew Chem Int Ed Engl, 2014, 53(2): 451-454.
- [16] Sarawade P B, Kim J K, Kim H K, et al. High specific surface area TEOS-based aerogels with large pore volume prepared at an ambient pressure [J]. Applied Surface Science, 2007, 254(2): 574-579.
- [17] Kim C E, Yoon J S, Hwang H J. Synthesis of nanoporous silica aerogel by ambient pressure drying [J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2008, 49(1): 47-52. ■