

气凝胶空气过滤材料研究进展

周川^{1,2}, 杨小兵^{1,2}, 孙国翔³, 何松³, 杨光^{1,2}, 张守鑫^{1,2}, 杨博^{1,2}

(1. 防化研究院 国民核生化灾害防护国家重点实验室, 北京 100191)

(2. 防化研究院 北京市雾霾健康效应与防护北京市重点实验室, 北京 100191)

(3. 武汉理工大学资源与环境工程学院, 湖北 武汉 430070)

摘要: 随着我国现代化工业进程的加速, 以悬浮颗粒物和挥发性有机物为主的空气污染物在空气中的含量迅速上升, 空气质量日益恶化, 严重影响人们的日常工作与生活。气凝胶因具有比表面积大、孔隙率高、密度低、热导率低等优异性质, 广泛用于隔热隔声、催化、过滤和生物医药等领域。介绍了气凝胶常用的制备方法, 即溶胶-凝胶法, 主要包括4个方面: 溶胶-凝胶过程、老化过程、干燥技术和碳化过程。综述了气凝胶材料在气溶胶纳米颗粒和挥发性有机物过滤方面的研究进展, 同时展望了气凝胶空气过滤材料未来的发展前景。

关键词: 气凝胶; 纳米颗粒物; 挥发性有机物; 空气过滤; 研究进展

中图分类号: TQ427; X51 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2019)12-1186-07

Progress on Aerogel Materials Used for Air Filtration

ZHOU Chuan^{1,2}, YANG Xiaobing^{1,2}, SUN Guoxiang³, HE Song³,
YANG Guang^{1,2}, ZHANG Shouxin^{1,2}, YANG Bo^{1,2}

(1. State Key Laboratory of NBC Protection for Civilian, Research Institute of Chemical Defense, Beijing 100191, China)

(2. Beijing Key Laboratory of Haze Health Effects and Protection, Research Institute of Chemical Defense, Beijing 100191, China)

(3. School of Resources and Environment Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: With the acceleration of domestic modern industrial process, the rapidly rising level of air pollutants such as airborne nanoparticles and volatile organic compounds leads to air quality deteriorating and has serious impact on people's daily work and life. The unique properties of aerogels such as enormous active surface area, high porosity, extremely low density and low thermal conductivity make them attractive materials for several applications ranging from thermal and acoustic insulation, catalysis and filtration to biomedical and pharmaceutical applications. Preparation methods of aerogel materials including sol-gel process, aging, drying technology and carbonization were introduced. Progress on the aerogel materials used in the filtration of aerosol nanoparticles and volatile organic compounds was discussed in detail, and an outlook on the future direction of the aerogel materials was made at the same time.

Key words: aerogel; nanoparticles; volatile organic compounds; air filtration; progress

1 前言

近年来, 随着我国现代化工业的不断发展和汽车拥有量的急剧增加, 空气质量日益恶化, 严重影响人们的日常工作与生活。例如, 空气中尺寸 $\leq 2.5 \mu\text{m}$ 的悬浮粒

子(PM_{2.5})不易捕获, 被人吸入肺中会对呼吸道、心血管和中枢神经系统有极大危害^[1]; 而大气中的挥发性有机物(VOCs)能够引发癌症^[2-4]。因此, 研发和制备高效过滤材料是一项关乎人类健康和经济发展的重大课题。

气凝胶(aerogel)是一类以气体为分散介质、具有连续三维纳米多孔网络结构的新型材料^[5], 具有密度低($0.003 \sim 0.5 \text{ g/cm}^3$)、孔隙率高($80\% \sim 99.8\%$)、热导率低($\sim 0.02 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$)、比表面积大($500 \sim 1200 \text{ m}^2/\text{g}$)等优异性质^[6], 广泛用于隔热隔声材料、催化剂载体、过滤装置等领域^[7-9]。目前气凝胶空气过滤材料已进入商业开发阶段, 比表面积大、孔隙率高等特性使得这种过滤材料能在保持高过滤效率的同时具有较小的空气阻力。

收稿日期: 2018-07-20 修回日期: 2018-09-03

基金项目: 国家重点研发计划专项(2016YFC0802804); 国民核生化灾害防护国家重点实验室基金资助项目(SKLNBC2014-01)

第一作者: 周川, 男, 1990年生, 硕士

通讯作者: 杨小兵, 男, 1976年生, 副研究员, 硕士生导师,
Email: xbyang@pku.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.201807020

本文介绍了气凝胶的制备方法,总结了近年来气凝胶材料在空气过滤领域的主要研究成果,并对未来空气过滤材料的发展趋势做出了展望。

2 制备方法

1931年,美国斯坦福大学的Kistler用气体取代凝胶中液体成分的位置,同时保持凝胶孔隙结构不发生塌缩,制备出了世界上第一块二氧化硅气凝胶材料^[10]。虽然气凝胶的制备工艺千差万别,但主要采用溶胶-凝胶法,过程如图1所示:①前驱体溶液经过溶胶-凝胶转变得到湿凝胶;②老化,使游离的前驱体继续反应,凝胶网络得以充分形成;③通过特定的干燥方法用空气替代凝胶网络内的溶剂,并保持凝胶骨架完整,得到气凝胶;④气凝胶碳化处理后可制得碳气凝胶(碳化过程只针对碳气凝胶)^[11]。

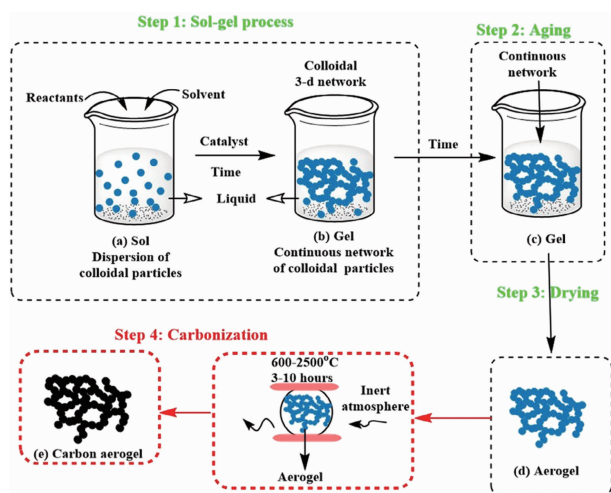


图1 气凝胶制备常用步骤(碳化过程只针对碳气凝胶)^[11]

Fig. 1 General preparation route to prepare aerogels (the carbonization is only specific for carbon based aerogels)^[11]

2.1 溶胶-凝胶过程

气凝胶的制备通常采用溶胶-凝胶技术,该技术作为湿化学法的一种新型材料制备方法,因反应过程温和、体系分散性好、材料微观结构可控等优点,在材料学、化学、物理学等领域使用广泛^[12, 13]。溶胶-凝胶是指有机或无机化合物(前驱体)在溶液中水解、缩聚形成具有三维空间网状结构凝胶(此时凝胶网络内的溶剂是没有流动性的)的过程。前驱体在酸性、碱性等条件下发生水解反应得到单体,形成溶胶;单体进一步发生缩聚反应形成初级粒子,初级粒子之间进一步聚合,形成次级粒子;次级粒子之间相互交联形成三维多孔网络结构(图2)^[14]。

以目前应用较为广泛的二氧化硅气凝胶为例,作者

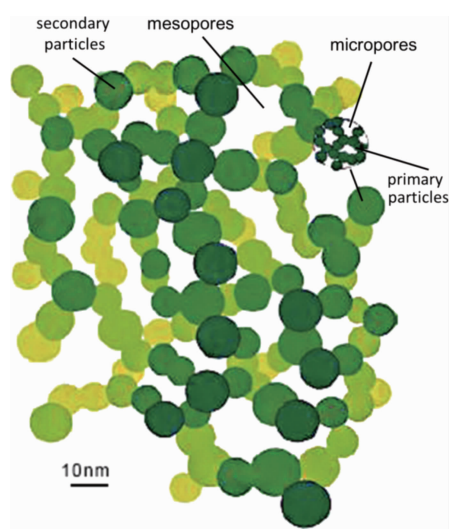
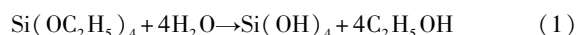


图2 气凝胶微观结构示意图^[14]

Fig. 2 Microstructure diagram of silica aerogel^[14]

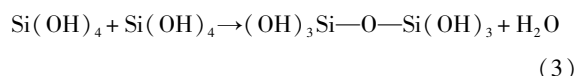
课题组在制备过程中采用的硅源(前驱体)为正硅酸四乙酯^[15]和水玻璃^[16]。其溶胶凝胶过程如式(1)~(3)所示,正硅酸四乙酯水解:



水玻璃水解:



缩聚:



溶胶-凝胶反应体系化学均匀性好,可通过调节反应条件(前驱体浓度、溶剂类型、水含量、温度和pH等)控制凝胶微观结构^[17]。将特定功能组分通过化学或物理方式引入溶胶-凝胶反应体系,可赋予气凝胶新特性。研究表明:引入干燥控制化学添加剂(DCCA)可提高凝胶孔径的均匀性^[18];加入表面活性剂(如十六烷基三甲基溴化铵,CTAB)可改变凝胶的孔径大小^[19];在水玻璃溶胶体系中引入甲基三甲氧基硅烷溶胶,可大幅提高气凝胶的疏水性能^[20];在凝胶体系中加入纤维可提高气凝胶的机械强度^[21],异氰酸酯^[22]/环氧树脂^[23]等的加入亦可提升凝胶的机械性能;而 TiO_2 纳米粒子的引入可赋予气凝胶光催化特性^[24]。

2.2 老化

在溶胶-凝胶过程中,虽然凝胶已经形成,但其结构和性质将继续发生变化,如孔径增大、网络变粗、比表面积下降等,这一过程称为凝胶的老化^[25]。采用统计光散射技术跟踪溶胶-凝胶过程,发现胶体颗粒的分子量随老化过程的进行逐渐增大^[26],老化过程越彻底,凝胶干燥过程的收缩率越小。老化时间、温度、pH值是影响凝

胶老化过程的 3 个主要参数^[26, 27]。为制备大孔隙的气凝胶, 老化时间越长越好。但随着老化时间的延长, 气凝胶比表面积有所降低。老化温度提高会导致所得气凝胶密度增加, 比表面积下降。此外, 溶剂 pH 值也会影响凝胶老化过程。老化后的凝胶比表面积虽然呈降低趋势, 但由于其韧性得到了很大提高, 仍具有较高的孔隙率。

2.3 干燥

湿凝胶干燥后可获得孔隙充满空气的气凝胶。合适的干燥技术可使气凝胶骨架保持原有的多孔网络结构。常用的干燥技术主要包括超临界干燥技术、冷冻干燥技术和常压干燥技术^[28-30]。

2.3.1 超临界干燥

超临界干燥是制备气凝胶的传统技术, 其基本原理是: 当温度和压力达到或超过凝胶孔隙中溶剂的超临界值时, 孔洞的汽-液界面消失, 表面张力变得很小甚至消失为零。当超临界流体从凝胶孔隙排出时, 不会导致网络骨架收缩及结构坍塌, 可制备得到具有凝胶原有结构的块状气凝胶材料^[6]。超临界干燥一般采用二氧化碳、甲醇、乙醇等作为干燥介质, 其中二氧化碳最为常用, 相比于醇类干燥介质, 二氧化碳的临界温度更温和, 操作安全系数较高^[31, 32], 常用溶剂的超临界参数如表 1 所示^[33]。虽然超临界干燥工艺可以获得较为理想的气凝胶材料, 但工艺复杂、设备成本较高, 限制了气凝胶的工业化生产。

表 1 常见溶剂的超临界参数^[33]

Table 1 Parameters of solvents under supercritical condition ^[33]			
Solvent	Temperature/°C	Pressure/MPa	Density/(g/cm ³)
Carbon dioxide	31.1	7.29	0.468
Methanol	239.4	7.99	0.272
Ethanol	243.0	6.30	0.276
Hexane	234.3	2.97	0.233
Benzene	288.9	4.83	0.302
Isopropanol	235.1	4.70	0.273
Water	374.1	21.76	0.322

2.3.2 冷冻干燥

相对于超临界干燥, 冷冻干燥则显得更为简单、经济、环保^[34-36]。凝胶冷冻干燥过程如下: 先将湿凝胶内部液体冷冻到其冰点温度以下, 使液体由液态转变成固态, 然后在适当真空度下直接升华为蒸气, 从而获得干燥的气凝胶制品。超临界干燥是在高温高压下消除了汽-液界面, 而真空冷冻干燥则是在低温低压下把高能量的汽-液界面转化为低能量的汽-固界面, 通过汽-固的直接转化避免了孔内形成弯曲液面, 从而减小了干燥应力^[37]。为提高冷冻干燥的效率, 作者课题组一般选用高

凝固点的叔丁醇等作为溶剂^[20]。

将湿凝胶冷冻干燥前进行预处理可增强最终气凝胶制品的性能, 如延长老化时间、溶剂置换等。冷冻速率决定冰晶形貌和尺寸, 最终影响气凝胶制品孔结构质量。例如, 冷冻速率快, 生成的冰晶尺寸小, 使得最终气凝胶制品孔尺寸小、比表面积大; 相反, 冷冻速率慢, 生成的冰晶尺寸大, 使得最终气凝胶制品孔尺寸大, 比表面积小^[38]。

2.3.3 常压干燥

近年来常压干燥工艺因具备生产安全、操作简单、成本低等优点, 广泛被气凝胶研究者采用, 有望作为大规模气凝胶制备技术应用^[39-41]。研究表明^[33]: 由于凝胶孔径分布的不均匀性, 其骨架结构在常压干燥过程中会受到毛细管压力(实质为毛细管压力差, 可达 100~200 MPa)作用, 导致骨架坍塌, 凝胶收缩。因此, 实现凝胶的常压干燥, 必须对湿凝胶进行有效预处理, 如增加凝胶骨架强度(如老化)、改善凝胶孔洞大小及均匀性(如添加 DCCA, 见图 3)、溶剂置换(减小溶剂的表面张力, 见表 2)、表面改性(一般选用三甲基氯硅烷, 见图 4)等。

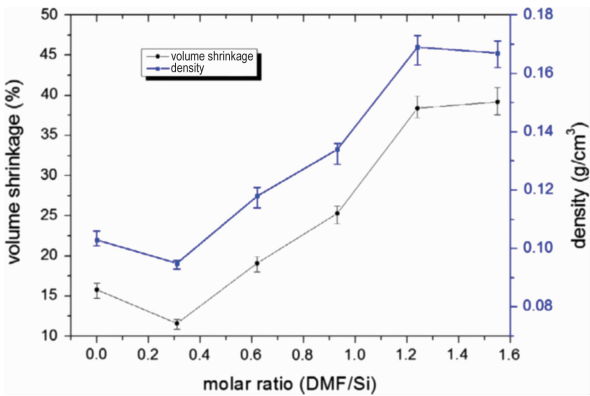


图 3 DMF(一种 DCCA)添加量与凝胶收缩率的关系^[33]

Fig. 3 Density and volume shrinkage of the silica aerogels affected by DMF add ratio^[33]

表 2 常见溶剂的表面张力^[33]

Table 2 Surface tension of some solvent ^[33]	
Solvent	Surface tension/(10 ⁻³ N/m)
Isopropanol	21.7
Hexane	18.4
Acetone	23.7
Ethanol	22.8
Ethylene glycol	48.4
Water	72.7

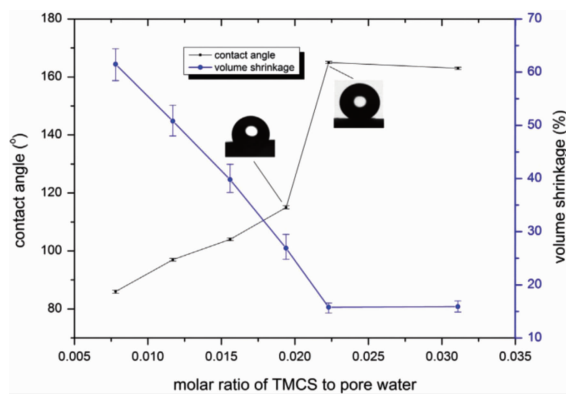


图4 表面活性剂添加量与常压气凝胶接触角和体积收缩率的关系^[33]
Fig. 4 Effect of amount of surfactant on contact angle and volume shrinkage of silica aerogel under ambient pressure^[33]

2.4 碳化

有机气凝胶在惰性气氛下经过碳化处理可以制备得到碳气凝胶。在700~900℃温度范围内,碳化工艺条件对碳气凝胶结构和性能的影响程度顺序为:升温速率>碳化温度>碳化时间,升温速率越慢、碳化终温越高,碳气凝胶密度越低^[42]。

3 气凝胶在空气过滤中的应用

3.1 气溶胶过滤

高效空气过滤器应同时具备高过滤效率和低压降等特点,以满足空气过滤的需要。气凝胶结构独特、性能优异,能够同时满足以上要求^[43-45]。Kim等^[9]采用热可逆凝胶化过程和超临界干燥技术两步工艺制备了系列不同体积密度的 δ -晶型间规聚苯乙烯(sPS)大孔块体气凝胶。研究发现,随着sPS气凝胶体积密度的增大,其透气性降低(图5)、过滤效率升高(图6)。当sPS气凝胶体积密度达到0.042 g/cm³时,对粒径为25~150 nm(平均粒径75 nm)的NaCl纳米颗粒表现出优异的过滤效率(>99.95%),同时sPS气凝胶透气性($\sim 10^{-10}$ m²)较高,优于介孔碳气凝胶的透气性($10^{-16} \sim 10^{-14}$ m²)^[46]。

静电效应是捕获亚微米粒子的主要机制,广泛用于气溶胶过滤。Kim等^[47]通过热可逆凝胶化过程和超临界干燥技术两步工艺将静电试剂聚偏氟乙烯(PVDF)引入sPS大孔块体气凝胶中,制备得到不同PVDF含量的sPS/PVDF杂化气凝胶。研究发现,随着sPS/PVDF杂化气凝胶中PVDF含量的增加,气凝胶孔隙率($\sim 97\%$)变化不大,但气凝胶表面静电荷密度有所增加,提高了sPS/PVDF杂化气凝胶对NaCl(25~150 nm)纳米颗粒的过滤效率;同时,空气流动阻力没有显著变化,与sPS气凝胶透气性相当($\sim 10^{-10}$ m²),能够满足实际应用需要。

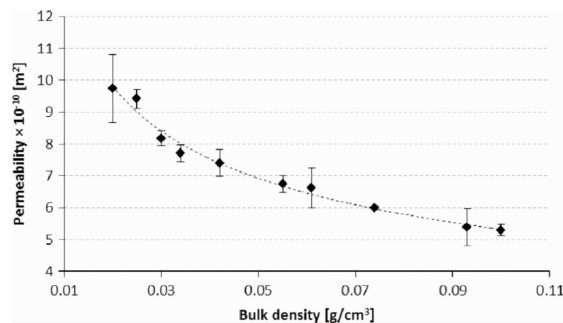


图5 空气渗透常数与 δ -晶型间规聚苯乙烯(sPS)块体气凝胶体密度的关系^[9]

Fig. 5 Plot of permeability as a function of the bulk density of monolithic δ -form sPS aerogels^[9]

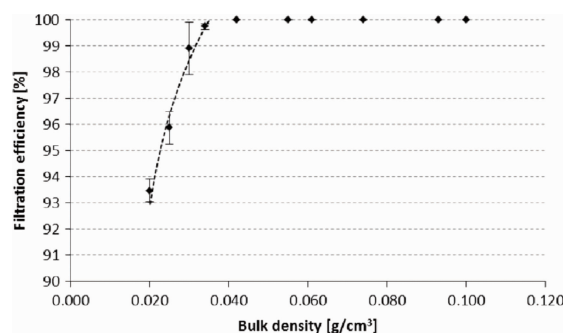
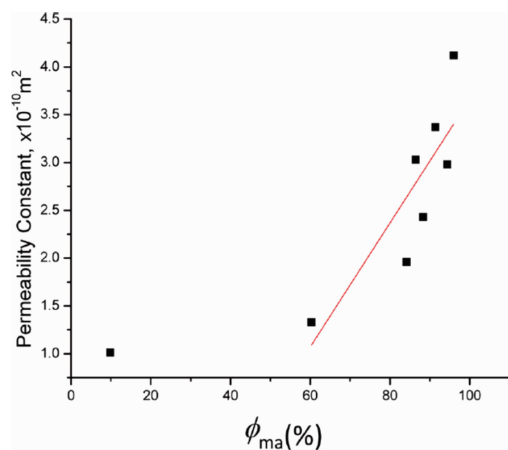


图6 在 $V_f \approx 50$ cm/s条件下,过滤效率与气凝胶体密度的关系^[9]
Fig. 6 Filtration efficiency as a function of the bulk density measured at $V_f \approx 50$ cm/s^[9]

为了增强气凝胶的热稳定性和机械性能,Zhai等^[48]以均苯四甲酸二酐(PMDA)和4,4'-二氨基-2,2'-二甲基-1,1'-联苯(DMBZ)为反应底物,1,3,5-三(4-氨基苯氧基)苯(TAB)为交联剂,制备得到聚酰亚胺(PI)块体气凝胶。研究发现PI气凝胶过滤效率与介孔体积分数(ϕ_m)呈正相关,当PI气凝胶体积密度达到0.075 g/cm³时,对NaCl(25~150 nm)纳米颗粒的过滤效率高达99.95%,同时,该课题组还考察了PI气凝胶透气性与大孔体积分数(ϕ_m)的关系,发现当 ϕ_m 达到60%时,透气性随着 ϕ_m 增加而增大(图7),与先前文献报道相一致^[49]。

上述气凝胶过滤效率高且压降较低,但制备过程较为复杂,限制了气凝胶材料在空气过滤领域的应用。纳米纤维素比表面积大,具有优异的过滤效率和较低的压降,广泛用于空气过滤材料^[50,51]。Nemoto等^[52]将玻璃纤维高效空气过滤器(GF-HEPA)浸渍于2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧化物纤维素纳米纤丝(TOCN)溶液(TOCN/water或TOCN/water/TBA),采用冷冻-干燥技术可以直接制备得到不同TOCN含量的GF-HEPA/TOCN复合空气过滤器,简化了气凝胶制备过程,提高了生产效率。研究发

图 7 大孔体积分数对 PI 气凝胶空气渗透率的影响^[49]Fig. 7 Effect of fraction of macropores on air permeability of PI aerogels^[49]表 3 高效空气过滤器及其 TOCN 气凝胶复合空气过滤器过滤性能^[44]Table 3 Air filter properties of HEPA-grade base filter and TOCN aerogel-containing filters^[44]

TOCN dispersion before freeze-drying	TOCN content/(g/m ²)	Pressure drop/Pa		Particle penetration ratio ^a		
		Original base filter	TOCN-containing filter	[a] (10 ⁻³ %)	[b] (10 ⁻³ %)	[c] (10 ⁻³ %)
Reference	0	305	—	40.1	21.8	6.7
Water	0.005	298	298	43.1	19.7	5.0
Water	0.015	299	303	36.9	15.4	4.1
Water	0.030	299	305	39.6	15.9	4.1
Water/TBA[d] ^b	0.005	299	317	9.3	4.5	1.3
Water/TBA[d]	0.015	299	329	3.2	1.2	0.3
Water/TBA[d]	0.031	300	348	0.4	0.2	0.1

Note: ^a Average particle sizes: [a]0.125 μm, [b]0.175 μm, and [c]0.250 μm.

^b [d]: The TBA concentration in the water/TBA mixture was 30wt%

吸附是减少 VOCs 含量和优化空气质量最常用的方法。气凝胶材料具有孔径分布窄、比表面积高和孔表面化学特性可调等特点,可作为优良的吸附材料,在去除 VOCs 方面具有广阔的应用前景。

Maldonado-Hódar 等^[54]采用间苯二酚(resorcinol)和甲醛(formaldehyde)作为反应物,在不同金属盐催化作用下凝胶化,超临界干燥后得到系列不同孔径分布的有机气凝胶,经过碳化、活化处理即可制备得到碳气凝胶。研究发现碳气凝胶对甲苯具有优异的吸附性能,可达 1180 mg/g,且在 400 ℃下可实现对甲苯的完全脱附,实现气凝胶吸附剂的再生。此外,该课题组还发现再生的气凝胶吸附剂比表面积增大、微孔直径增加,表明吸附-脱附过程对碳气凝胶孔结构没有影响。

为增强气凝胶抗水性能,提高重复使用率,Štandeker 等^[55]采用溶胶-凝胶法将具有疏水性能的甲基三甲氧基硅烷(MTMS)或三甲乙氧基硅烷(TMES)引入硅气凝胶中,制备得到不同疏水性能的硅气凝胶。研究发现,随

现,采用不同 TOCN 含量的 TOCN/water 悬浮液制备得到的复合空气过滤器,过滤效率和压降无明显变化。将 TBA 引入 TOCN/water 悬浮液可以显著提高复合空气过滤器的过滤效率,且随着过滤器中 TOCN 含量的增加,过滤效率相应增高(表 3)^[44],其原因在于玻璃纤维中形成了微小的蛛网结构,该结构可显著提高材料的过滤效率^[53]。

3.2 有机气体过滤

除了微小颗粒污染物,空气中的挥发性有机物(VOCs)也不利于人类的健康、舒适和生产。每年都有大量来自工厂和车辆的 VOCs 被排放到空气中。BTEX(苯、甲苯、乙苯和二甲苯)是最常见的空气污染物,吸入这些有机物将会引发癌症,对人体危害极大,因而需要一种有效的方法去除 VOCs。

着硅气凝胶疏水性能的增加,比表面积和微孔体积降低,吸附性能略有降低,与硅凝胶和活性炭相比,硅气凝胶对 BTEX 表现出优异的吸附能力,吸附-脱附过程重复 14 次,吸附性能基本不变。同时,硅气凝胶抗水能力高,应用领域宽。

近年来,随着人们生活水平的提高,室内空气污染同样得到高度关注。气凝胶作为空气净化器材料,对 VOCs 表现出优异的吸附能力,但存在吸附饱和、二次污染等问题。Xiong 等^[56]将具有优良吸附能力的石墨烯与光催化功能二氧化钛相结合,制备得到了石墨烯/二氧化钛杂化气凝胶。该气凝胶能够同时对 VOCs 的吸附和光催化降解,虽然该课题组没有提供具体的吸附性能数据,但将气凝胶与功能性纳米粒子相结合,有望作为下一代空气净化器的发展方向。

4 结 语

本文介绍了气凝胶制备的常用方法,总结了气凝胶

材料在空气净化领域的研究进展。气凝胶材料比表面积大、孔隙率高,对气溶胶纳米粒子表现出优异的过滤效率,同时压降较低。此外,气凝胶材料对挥发性有机物也具有较强的吸附能力,但存在吸附饱和、二次污染等问题,将功能性纳米粒子引入气凝胶材料中,有望成为下一代高性能空气过滤材料研究的一个热点。

参考文献 References

- [1] GAO J, WOODWARD A, VARDOULAKIS S, *et al.* *Science of the Total Environment*[J], 2017, 578: 148–157.
- [2] GREGIS G, SANCHEZ J B, BEZYERKHYY I, *et al.* *Sensors and Actuators B-Chemical*[J], 2018, 255: 391–400.
- [3] ZHAO S, LEI J, HUO D, *et al.* *Sensors and Actuators B-Chemical* [J], 2018, 256: 543–552.
- [4] WANG D, YU H, SHAO X, *et al.* *Environmental Pollution*[J], 2018, 233: 501–509.
- [5] FRACKOWIAK E, BEGUIN F. *Carbon*[J], 2001, 39(6): 937–950.
- [6] MALEKI H, DURÃES L, PORTUGAL A. *Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 2014, 385: 55–74.
- [7] SI Y, YU J, TANG X, *et al.* *Nature Communications*[J], 2014, 5: 5802.
- [8] THIRUMALRAJ B, RAJKUMAR C, CHEN S M, *et al.* *Sensors and Actuators B-Chemical*[J], 2018, 257: 48–59.
- [9] KIM S J, CHASE G, JANA S C. *Separation and Purification Technology*[J], 2015, 156: 803–808.
- [10] KISTLER S S. *Nature*[J], 1931, 127: 741.
- [11] ZUO L, ZHANG Y, ZHANG L, *et al.* *Materials*[J], 2015, 8(10): 6806–6848.
- [12] PANDA S S, PANDA B P, NAYAK S K, *et al.* *Polymer-Plastics Technology and Engineering*[J], 2018, 57(6): 500–522.
- [13] XU L, QIU W, CHEN R, *et al.* *Acta Physico-Chimica Sinica*[J], 2018, 34(1): 36–48.
- [14] 梁晨. 氧化锆气凝胶多孔材料的制备及性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2015.
LIANG C. Preparation and Properties of Theporous Material of ZrO₂ Aerogels[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2015.
- [15] 金承黎. 新材料产业[J], 2016(08): 46–50.
JIN C L. *Advanced Materials Industry*[J], 2016(08): 46–50.
- [16] HE S, HUANG D, BI H, *et al.* *Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 2015, 410: 58–64.
- [17] GUO S, WU H, YANG L, *et al.* *Materials Review*[J], 2017, 31(4A): 38–44, 53.
- [18] HE S, LI Z, SHI X, *et al.* *Advanced Powder Technology*[J], 2015, 26(2): 537–541.
- [19] 付帮升, 王砚. 中国石油和化工标准与质量[J], 2011, 31(04): 69.
FU B S, WANG Y. *China Petroleum and Chemical Standard and Quality*[J], 2011, 31(04): 69.
- [20] PAN Y, HE S, GONG L, *et al.* *Materials & Design*[J], 2017, 113: 246–253.
- [21] CHANDRADASS J, KANG S, BAE D S. *Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 2008, 354(34): 4115–4119.
- [22] NGUYEN B N, MEADOR M A B, MEDORO A, *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2010, 2(5): 1430–1443.
- [23] RANDALL J P, MEADOR M A B, JANA S C. *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2013, 1(22): 6642–6652.
- [24] CHEN Z, MA J, YANG K, *et al.* *Synthetic Metals*[J], 2017, 231: 51–57.
- [25] HENCH L L, WEST J K. *Chemical Reviews*[J], 1990, 90(1): 33–72.
- [26] YAMAMOTO T, YOSHIDA T, SUZUKI T, *et al.* *Journal of Colloid and Interface Science*[J], 2002, 245(2): 391–396.
- [27] DAVIS P J, JEFFREY BRINKER C, SMITH D M. *Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 1992, 142: 189–196.
- [28] XIE P, SUN W, LIU Y, *et al.* *Carbon*[J], 2018, 129: 598–606.
- [29] MALEKI H, DURÃES L, PORTUGAL A. *The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2015, 119(14): 7689–7703.
- [30] CHEN H B, HOLLINGER E, WANG Y Z, *et al.* *Polymer*[J], 2014, 55(1): 380–384.
- [31] LAMY-MENDES A, SILVA R F, DURAES L. *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2018, 6(4): 1340–1369.
- [32] SOLEIMANI DORCHEH A, ABBASI M H. *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2008, 199(1): 10–26.
- [33] 何松. 二氧化硅气凝胶及其复合材料制备与吸附应用研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2016.
HE S. Preparation of Silica Aerogel and its Composites for Adsorption Application[D]. Hefei: University of Science and Technology China, 2016.
- [34] JI J, HAN X, LI L, *et al.* *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* [J], 2018, 18(7): 4910–4915.
- [35] GUO L, CHEN Z, LYU S, *et al.* *Carbohydrate Polymers*[J], 2018, 179: 333–340.
- [36] HE J, ZHAO H, LI X, *et al.* *Journal of Hazardous Materials*[J], 2018, 346: 199–207.
- [37] 王宝和, 李群. 干燥技术与设备[J], 2013, 11(04): 18–26.
WANG B H, LI Q. *Drying Technology & Equipment*[J], 2013, 11(04): 18–26.
- [38] PIERRE A C, PAJONK G M. *Chemical Reviews*[J], 2002, 102(11): 4243–4265.
- [39] ZHANG Y, WANG J, ZHANG X. *Journal of Colloid and Interface Science*[J], 2018, 515: 1–9.
- [40] FU J, HE C, WANG S, *et al.* *Journal of Materials Science*[J], 2018, 53(9): 7072–7082.
- [41] PARALE V G, HAN W, JUNG H N R, *et al.* *Solid State Sciences* [J], 2018, 75: 63–70.
- [42] 蒋亚娟, 陈晓红, 宋怀河. 炭素技术[J], 2007(01): 28–33.
JIANG Y X, CHEN X H, SONG H H. *Carbon Techniques*[J], 2007(01): 28–33.

- [43] DEUBER F, ADLHART C. *Chimia*[J], 2017, 71(4): 236–240.
- [44] WU X, FAN M, MCLAUGHLIN J F, *et al.* *Powder Technology*[J], 2018, 323: 310–322.
- [45] JIANG F, HSIEH Y L. *ACS Applied Materials & Interfaces* [J], 2017, 9(3): 2825–2834.
- [46] BIESMANS G, MERTENS A, DUFFOURS L, *et al.* *Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 1998, 225: 64–68.
- [47] KIM S J, RAUT P, JANA S C, *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2017, 9(7): 6401–6410.
- [48] ZHAI C, JANA S C. *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2017, 9(35): 30074–30082.
- [49] KIM S J, CHASE G, JANA S C. *Separation and Purification Technology*[J], 2016, 166: 48–54.
- [50] MACFARLANE A L, KADLA J F, KERÉKES R J. *Industrial & Engineering Chemistry Research*[J], 2012, 51(32): 10702–10711.
- [51] MATSUMOTO H, TANIOKA A. *Membranes*[J], 2011, 1(3): 249.
- [52] NEMOTO J, SAITO T, ISOGAI A. *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2015, 7(35): 19809–19815.
- [53] YANG Y, ZHANG S, ZHAO X, *et al.* *Separation and Purification Technology*[J], 2015, 152: 14–22.
- [54] MALDONADO-HÓDAR F J, MORENO-CASTILLA C, CARRASCO-MARÍN F, *et al.* *Journal of Hazardous Materials*[J], 2007, 148(3): 548–552.
- [55] ŠTANDEKER S, NOVAK Z, KNEZ Ž. *Journal of Hazardous Materials* [J], 2009, 165(1): 1114–1118.
- [56] XIONG X, JI N, SONG C, *et al.* *Procedia Engineering*[J], 2015, 121: 957–960.

(编辑 张雨明)