

## 气凝胶纳米材料

孔勇<sup>1,2</sup>, 沈晓冬<sup>1,2,3</sup>, 崔升<sup>1,2</sup>

(1. 南京工业大学材料科学与工程学院, 江苏 南京 210009)

(2. 江苏先进无机功能复合材料协同创新中心, 江苏 南京 210009)

(3. 南京工业大学材料化学工程国家重点实验室, 江苏 南京 210009)

**摘要:** 作为一种纳米多孔材料, 气凝胶具有纳米颗粒构成的连续三维纳米多孔网络结构, 赋予其低密度、高孔隙率、高比表面积、大孔体积等特性。独特的结构特性使气凝胶在隔热、气体吸附分离、水处理、催化等方面具有良好性能, 在航空航天、石油化工、新能源、科学研究、节能建筑、环保等领域有广泛的应用前景。在众多气凝胶中, 传统的氧化硅和炭气凝胶被大量研究。最近, 新型碳化硅气凝胶和表面改性氧化硅气凝胶获得广泛关注。碳化硅气凝胶隔热材料在有氧环境下的耐温性可达1200℃以上。疏水和氨基改性氧化硅气凝胶分别在水处理和气体吸附方面性能优异。综述了气凝胶的基本概念、结构特征和代表性研究工作, 并重点介绍新型碳化物气凝胶和表面改性氧化硅气凝胶的最新研究进展。

**关键词:** 炭气凝胶; 氧化硅气凝胶; 碳化硅气凝胶; 隔热; 吸附

**中图分类号:** TQ127 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2016)08-0569-08

## Nano Materials of Aerogels

KONG Yong<sup>1,2</sup>, SHEN Xiaodong<sup>1,2,3</sup>, CUI Sheng<sup>1,2</sup>

(1. College of Materials Science and Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 210009, China)

(2. Jiangsu Collaborative Innovation Center for Advanced Inorganic Function Composites, Nanjing 210009, China)

(3. State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 210009, China)

**Abstract:** As a nanoporous material with consecutive 3D network, aerogel has unique properties of low density, large surface area, high pore volume and porosity, leading to its excellent performances in thermal insulation, gas adsorption and separation, water treatment, catalysis, etc. Therefore, aerogels have promising applications in aerospace, industry, new energy, energy-efficiency building, environmental protection and many other aspects. Among all kinds of aerogels, traditional silica and carbon aerogels have been intensively studied. Recently, silicon carbide and surface modified silica aerogels are attracting wide attentions. Silicon carbide aerogel materials for thermal insulation are thermally stable in air at a high temperature over 1200℃. Hydrophobic and amine modified silica aerogels have outstanding performances in water treatment and gas adsorption, respectively. Hence, the definition, structural characteristics and representative studies of aerogels are reviewed, especially the recent advances of novel carbide aerogels and surface modified silica aerogels.

**Key words:** carbon aerogel; silica aerogel; silicon carbide aerogel; thermal insulation; adsorption

### 1 前言

作为一种具有连续三维网络结构的纳米多孔材料, 气

凝胶(aerogel)凭借其独特的结构特性和可化学剪裁的溶胶-凝胶制备工艺吸引了广泛关注。气凝胶是一种胶体粒子相互聚集构成的具有三维纳米多孔网络结构的高分散固态材料, 是一种典型的纳米多孔材料。气凝胶的独特结构赋予其低密度、高孔隙率、高比表面积、低热导率、低声传播速度等特性, 在隔热、吸附、航空航天、新能源、环保、催化、医学、科学研究等领域有广阔的应用前景<sup>[1,2]</sup>。

### 2 气凝胶概述

1931年美国斯坦福大学的 Kistler S S 首次合成了气

收稿日期: 2015-07-01

基金项目: 江苏省高校优势学科建设工程(PAPD); 江苏省自然科学基金青年基金项目(BK20161003); 江苏省高校自然科学基金面上项目(16KJB430014)

第一作者: 孔勇, 男, 1986年生, 博士, 助理教授

通信作者: 沈晓冬, 男, 1964年生, 教授, 博士生导师,

Email: xdshen@njtech.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2016.08.02

凝胶材料,并创造了“aerogel”这一概念<sup>[3]</sup>。Kistler 最初设想湿凝胶(wet gel)中包含有与其形状和大小相似的固体网络结构,最终通过超临界干燥技术实现了这一想法,得到了块状无裂纹、透明、低密度、高孔隙率、与湿凝胶具有相同外形的 SiO<sub>2</sub> 气凝胶。图 1 为典型的 SiO<sub>2</sub> 气凝胶样品照片和典型微观形貌(SEM 照片)<sup>[4]</sup>。

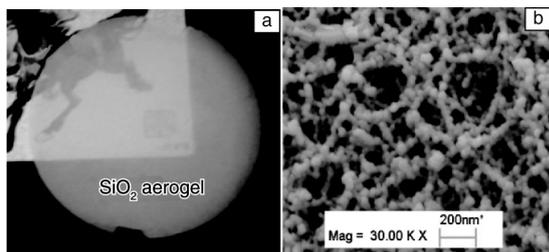


图 1 SiO<sub>2</sub> 气凝胶样品照片(a)和典型微观形貌(SEM 图)(b)<sup>[4]</sup>

Fig. 1 Digital photo(a) and typical SEM image of SiO<sub>2</sub> aerogel(b)<sup>[4]</sup>

迄今为止,“气凝胶”这一概念没有明确、统一的定义和理解。Kistler 最初描述气凝胶为:在湿凝胶中的固体骨架基本不收缩的情况下,其中的液体被气体取代后得到的一种固体材料<sup>[5]</sup>。根据 Kistler 的表述,气凝胶应具备以下特征:(1)由湿凝胶干燥得到;(2)干燥过程中湿凝胶无明显收缩、碎裂,典型气凝胶具备完整无裂纹的外观;(3)具有较高的孔隙率。因此本文主要阐述对象为典型的块状气凝胶。

气凝胶种类繁多,一般可根据其成分将气凝胶分为无机气凝胶、有机气凝胶和有机/无机杂化气凝胶。另外还可以根据基体种类分为氧化物气凝胶、碳化物气凝胶、有机气凝胶、炭气凝胶等。虽然气凝胶的种类众多、制备工艺千差万别,但都包括两个必需的步骤,凝胶的制备(即溶胶-凝胶过程)和凝胶的干燥。不同气凝胶的溶胶-凝胶过程实现途径也不尽相同。另外,根据具体情况气凝胶的制备还需要老化、表面改性、溶剂置换等辅助过程。对于炭气凝胶和碳化物气凝胶,还需热处理过程。许多专著和综述对气凝胶的制备工艺及其物理化学过程进行了详细的描述,这里不再赘述。

### 3 氧化物气凝胶

#### 3.1 SiO<sub>2</sub> 气凝胶

SiO<sub>2</sub> 气凝胶是目前研究最多、最成熟的气凝胶材料。Kistler 制备 SiO<sub>2</sub> 气凝胶采用的前驱体(硅源)是硅酸钠,溶胶-凝胶过程中硅酸钠与酸(如盐酸)反应生成含有无机盐的 SiO<sub>2</sub> 凝胶。为了获得完整无裂纹的 SiO<sub>2</sub> 气凝胶,上述凝胶中的无机盐必须除去,这导致硅酸盐为前驱体制备 SiO<sub>2</sub> 气凝胶的工艺较为复杂、周期很长。因

此,目前 SiO<sub>2</sub> 气凝胶的研制和生产大多采用 Si(OR)<sub>4</sub> 这种有机醇盐,其中 OR 为烷氧基。最常见的有机醇盐是正硅酸四甲酯(TMOS)和正硅酸四乙酯(TEOS)。TMOS 具有比 TEOS 更高的水解速度,并且得到的 SiO<sub>2</sub> 气凝胶的孔径分布更窄、比表面积更高<sup>[6,7]</sup>。但 TMOS 水解-聚合过程中会产生甲醇,因此国内大多采用 TEOS 为前驱体合成 SiO<sub>2</sub> 气凝胶,而国外以 TMOS 为前驱体合成 SiO<sub>2</sub> 气凝胶的报道较多。为了降低气凝胶的生产成本,研究人员采用廉价的稻壳灰为硅源开发了 SiO<sub>2</sub> 气凝胶的制备工艺<sup>[8,9]</sup>。然而,以硅酸钠为前驱体制备 SiO<sub>2</sub> 气凝胶本来就是一个极为复杂的化学过程,稻壳到硅酸钠也是一个较为复杂的工艺过程。因此,虽然稻壳来源广泛、价格低廉,但相对于直接采用化学品为原料,以稻壳为原料生产 SiO<sub>2</sub> 气凝胶的经济性有待进一步验证,而且复杂的化学过程所带来的环境友好性问题也是无法忽略的。

R'Si(OR)<sub>3</sub> 这类醇盐衍生物常用作前驱体合成柔性/弹性 SiO<sub>2</sub> 气凝胶,或者用于对 SiO<sub>2</sub> 气凝胶进行表面改性和孔结构改造,常见的有甲基三乙氧基硅烷(MTES)、甲基三甲氧基硅烷等(MTMS)、3-巯丙基三甲氧基硅烷(MPTMS)、乙烯基三甲氧基硅烷(VTMS)、聚乙氧基二硅氧烷(PEDS)等<sup>[10-13]</sup>。Rao 等采用 MTMS 为单一硅源合成了柔韧可弯曲的疏水 SiO<sub>2</sub> 气凝胶<sup>[10]</sup>。Harreld 和 Ishizuka 等发现采用 MTEs 和 TMOS 为前驱体合成的疏水 SiO<sub>2</sub> 气凝胶的孔径分布可以通过 MTMS 调节向大孔方向偏移<sup>[12,14]</sup>。Kanamori 等以 MTMS 为前驱体、乙酸和尿素为催化剂、十六烷基三甲基溴化铵为表面活性剂、水为溶剂,直接合成了透明、高弹性 SiO<sub>2</sub> 气凝胶<sup>[15]</sup>。Xu 等以 MPTMS 和 VTMS 为前驱体合成了高弹性 SiO<sub>2</sub> 气凝胶,该气凝胶除了具有良好的力学性能外,其网络结构还具有优秀的耐溶剂性能,可进行氨基改性用于 CO<sub>2</sub> 吸附<sup>[16]</sup>。

#### 3.2 SiO<sub>2</sub> 气凝胶隔热材料

气凝胶的高比表面积、大孔隙率、低密度特性和三维纳米多孔网络结构使其成为一种理想的隔热材料,在航空航天、节能建筑、石油化工和工业生产等领域有良好的应用前景。市场上的 SiO<sub>2</sub> 气凝胶隔热保温材料产品主要分为三种:纤维增强 SiO<sub>2</sub> 气凝胶隔热毡(如图 2a)、颗粒状 SiO<sub>2</sub> 气凝胶(如图 2b)、SiO<sub>2</sub> 气凝胶透明隔热瓦(如图 2c<sup>[17]</sup>)。其中纤维增强隔热毡主要用于管道和高温设备等外表面的隔热保温(如图 3a);颗粒状气凝胶可以用于小体积填充以提升隔热性能,如建筑用隔热透光玻璃夹层的填充(如图 3b);透明 SiO<sub>2</sub> 气凝胶隔热瓦可用于替代传统玻璃(如图 3c)<sup>[18]</sup>。

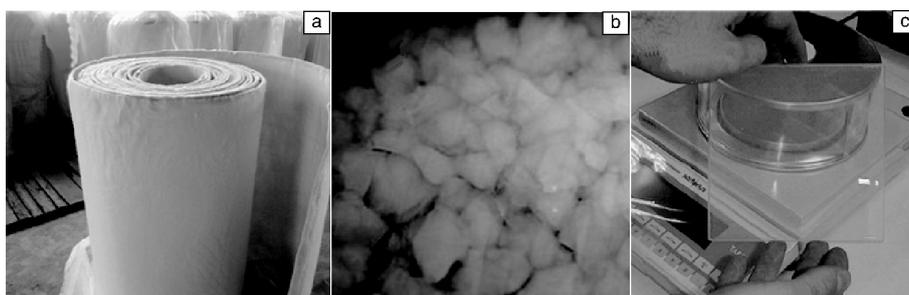


图2 SiO<sub>2</sub>气凝胶隔热材料: (a)纤维增强 SiO<sub>2</sub>气凝胶隔热毡; (b)颗粒状 SiO<sub>2</sub>气凝胶; (c)透明块状 SiO<sub>2</sub>气凝胶<sup>[17]</sup>

Fig.2 SiO<sub>2</sub> aerogel thermal insulation products: (a) fiber reinforced SiO<sub>2</sub> aerogel blanket; (b) particulate SiO<sub>2</sub> aerogel; (c) transparent monolithic SiO<sub>2</sub> aerogel<sup>[17]</sup>

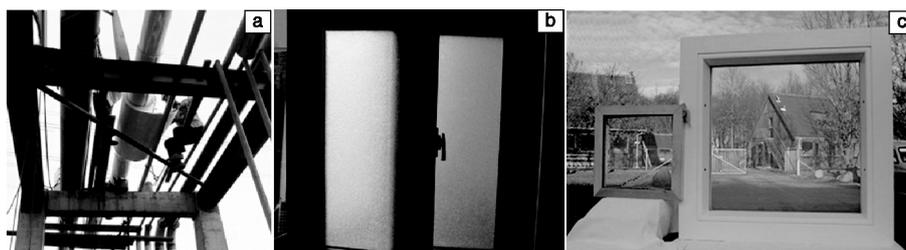


图3 不同 SiO<sub>2</sub>气凝胶隔热材料产品应用实例: (a)SiO<sub>2</sub>气凝胶隔热毡用于高温管道; (b)颗粒状 SiO<sub>2</sub>气凝胶用于填充双层玻璃窗户; (c)透明 SiO<sub>2</sub>气凝胶隔热瓦替代传统玻璃<sup>[18]</sup>

Fig.3 Applications of different SiO<sub>2</sub> aerogel thermal insulation products: (a) SiO<sub>2</sub> aerogel blanket used in industry; (b) particulate SiO<sub>2</sub> aerogel on buildings; (c) monolithic SiO<sub>2</sub> aerogel as windows of buildings<sup>[18]</sup>

### 3.3 疏水SiO<sub>2</sub>气凝胶

SiO<sub>2</sub>气凝胶的网络结构表面一般含有大量的羟基,导致其亲水性较好、耐水性差,在潮湿情况下或水中其骨架会坍塌,大大限制了其应用。提高 SiO<sub>2</sub>气凝胶耐水性的方法是表面疏水改性。疏水改性的方法有两种:一种是原位聚合疏水改性,即采用混合硅源合成湿凝胶<sup>[12,14]</sup>;一种是传统 SiO<sub>2</sub>凝胶进一步进行表面改性。原位聚合疏水改性工艺更加简捷、生产周期更短,但是这种工艺只适用于有机醇盐为前驱体的生产工艺,而且原位聚合工艺一般需要较多或较高比例的带疏水基团的硅源。Zhou 等采用原位聚合法合成的疏水 SiO<sub>2</sub>气凝胶用于废水中 TNT 的吸附,相比传统的活性炭吸附剂,疏水改性 SiO<sub>2</sub>气凝胶的 TNT 吸附性能大大提高,80 mg/L 的 TNT 废水中 TNT 的吸附率可达 96%,而活性炭的吸附率仅有 76%<sup>[19]</sup>。Liu 等发现,以水玻璃为前驱体制备的疏水改性 SiO<sub>2</sub>气凝胶的疏水性可保持到 395 ℃,而且其对于微溶于水的有机物具有良好的吸附性能,是活性炭吸附力的 10 倍<sup>[20]</sup>。

### 3.4 氨基改性SiO<sub>2</sub>气凝胶

气凝胶的高比表面积、高孔隙率、组成和结构可调控

以及可大规模生产等优点使其在 CO<sub>2</sub>吸附方面有良好的应用前景。2011 年, Cui 等首次报道了一种氨基改性 SiO<sub>2</sub>气凝胶作为高性能 CO<sub>2</sub>吸附剂,并提出了“Water Layer”吸附机理<sup>[21]</sup>。采用酸/碱两步法制备 SiO<sub>2</sub>凝胶,然后采用浸渍法对凝胶进行氨基改性,最后通过超临界干燥得到的氨基改性 SiO<sub>2</sub>气凝胶在 10% 的 CO<sub>2</sub> 中的吸附量高达 6.97 mmol/g。随后,氨基改性 SiO<sub>2</sub>气凝胶在 CO<sub>2</sub> 吸附中的应用被广泛关注。Wörmeyer 采用与 Cui 类似的工艺制备了氨基改性 SiO<sub>2</sub>气凝胶,对低浓度 CO<sub>2</sub> 的吸附性能进行了研究<sup>[22]</sup>。Linneen 等采用浸渍法和常压干燥工艺开发了一种四乙烯五胺功能化的 SiO<sub>2</sub>气凝胶材料,在 10% CO<sub>2</sub> 混合气体中的吸附量可达 3.5 mmol/g<sup>[23,24]</sup>。Xu 等发现 PEI 功能化的聚倍半硅烷气凝胶在 25 ℃ 下纯 CO<sub>2</sub> 气体中的吸附量为 3.3 mmol/g<sup>[16]</sup>。Kong 等采用 SiC 气凝胶作为载体开发了一种可重复使用的 CO<sub>2</sub> 吸附剂,可以大大降低 CO<sub>2</sub> 的总体吸附分离成本和吸附剂的二次污染<sup>[25]</sup>。Begag 等通过两步法合成了疏水氨基改性 SiO<sub>2</sub>气凝胶,证明了氨基改性 SiO<sub>2</sub>气凝胶的循环稳定性可达数千次,这是其它氨基功能化 CO<sub>2</sub> 吸附剂无法比拟的<sup>[26]</sup>。

上述氨基改性氧化硅气凝胶的氨基功能化是通过

两种方式实现的：一是采用浸渍法将氨基基团物理地固定在气凝胶支撑材料表面和孔隙中，相应的  $\text{CO}_2$  吸附剂为 I 类吸附剂；一是采用湿凝胶的表面改性将氨基基团嫁接在气凝胶网络结构表面，相应的  $\text{CO}_2$  吸附剂为 II 类吸附剂。I 类吸附剂中的氨基与支撑材料的结合比较松散，氨基稳定性差；II 类吸附剂难以达到高的氨基负载量。而通过原位聚合工艺实现氨基功能化的 III 类吸附剂不仅可以实现高的氨基负载量，而且具有很好的稳定性。Kong 等采用简捷的一步溶胶-凝胶工艺，溶胶-凝胶过程不采用任何催化剂，通过原位聚合开发了氨基杂化  $\text{SiO}_2$  气凝胶 (AHSA)<sup>[27-29]</sup>。如图 4 所示，氨基杂化  $\text{SiO}_2$  气凝胶在低浓度 (1%)  $\text{CO}_2$  气体中的吸附量可达 5.55 mmol/g，并且具有良好的再生性能，是目前报道的气凝胶材料中低浓度  $\text{CO}_2$  吸附效果最好的。Kong 还设计了一种氨基杂化 RF/ $\text{SiO}_2$  复合气凝胶 (AH-RFSA) 用于空气中 (~400 ppm)  $\text{CO}_2$  的吸附，其在潮湿空气中的  $\text{CO}_2$  吸附量高达 2.57 mmol/g，且具有优秀的稳定性<sup>[30, 31]</sup>。

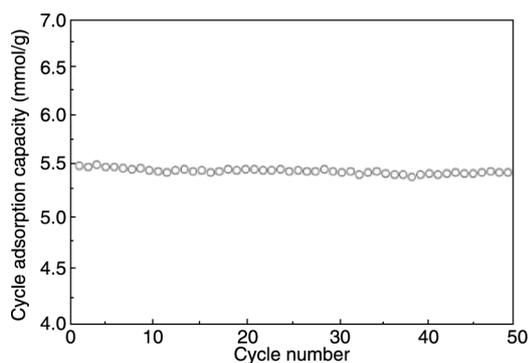


图 4 氨基杂化  $\text{SiO}_2$  气凝胶的  $\text{CO}_2$  循环吸附量 (吸附温度 25 °C)<sup>[28]</sup>

Fig. 4 Cyclic  $\text{CO}_2$  adsorption capacities of AHSA at 25 °C<sup>[28]</sup>

目前  $\text{CO}_2$  吸附性能研究大多针对浓度为 10% 以上的燃煤烟气中  $\text{CO}_2$  的吸附，高的  $\text{CO}_2$  浓度有利于获得更好的吸附效果和选择性，而很多时候被处理气体中的  $\text{CO}_2$  浓度较低，如空气中的  $\text{CO}_2$  含量为 400 ppm 左右，宇宙飞船、航天飞机、空间站和潜水航行器等设备中的  $\text{CO}_2$  浓度一般在 0.6% 左右<sup>[32]</sup>。因此，未来开展低浓度  $\text{CO}_2$  吸附研究工作具有更广泛的应用。

### 3.5 其它氧化物气凝胶

$\text{Al}_2\text{O}_3$  气凝胶具有比  $\text{SiO}_2$  气凝胶更好的耐温性，作为隔热材料或者催化剂载体具有更大的应用范围，因此  $\text{Al}_2\text{O}_3$  气凝胶是除  $\text{SiO}_2$  气凝胶外研究较多的氧化物气凝胶。与  $\text{SiO}_2$  气凝胶类似，制备  $\text{Al}_2\text{O}_3$  气凝胶的前

驱体也包括无机铝盐 (通常是氯化铝和硝酸铝) 和有机铝醇盐 (通常是异丙醇铝和仲丁醇铝)。美国的 Yoldas 于 1975 年采用仲丁醇铝首次合成了  $\text{Al}_2\text{O}_3$  气凝胶<sup>[33]</sup>。之后的研究人员在以有机前驱体制备  $\text{Al}_2\text{O}_3$  气凝胶时也都是以 Yoldas 的方法为基础。1999 年，Pierre 等<sup>[34]</sup>以仲丁醇铝为前驱体，乙酰乙酸乙酯为络合剂制备了比表面积 >900  $\text{m}^2/\text{g}$  的块状  $\text{Al}_2\text{O}_3$  气凝胶，乙酰乙酸乙酯的加入可以有效控制前驱体的水解速率，提高溶胶的稳定性以避免沉淀的产生<sup>[35]</sup>。2001 年，Poco 等以仲丁醇铝为前驱体，采用两步溶胶-凝胶法合成了低密度 (0.037  $\text{g}/\text{cm}^3$ )、高比表面积 (376  $\text{m}^2/\text{g}$ ) 块状  $\text{Al}_2\text{O}_3$  气凝胶，而且该气凝胶的耐温性可达 1050 °C，30、400 和 800 °C 下热导率分别为 0.029、0.098 和 0.298  $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ <sup>[36]</sup>。2011 年，Shen 等以仲丁醇铝为前驱体，在不使用络合剂的情况下制备了比表面积高达 690  $\text{m}^2/\text{g}$  的块状  $\text{Al}_2\text{O}_3$  气凝胶，该气凝胶在 30 和 400 °C 下的热导率为 0.028 和 0.065  $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ <sup>[37]</sup>。相对于有机醇盐，无机铝盐成本低，相应的溶胶-凝胶工艺更加简单，在大规模生产应用中具有相当的优势。Gash 等以硝酸铝为前驱体、环氧丙烷为凝胶诱导剂合成了块状  $\text{Al}_2\text{O}_3$  气凝胶<sup>[38]</sup>。环氧丙烷诱导凝胶的方法在合成氧化物气凝胶方面具有良好的通用性，可以用于合成多种氧化物气凝胶<sup>[38]</sup>。徐子颀等以硝酸铝为前驱体、甲酰胺为干燥控制化学添加剂、环氧丙烷为凝胶诱导剂，结合常压干燥合成了块状  $\text{Al}_2\text{O}_3$  气凝胶<sup>[39]</sup>。Zhang 等以三甲基乙氧基硅烷为改性剂合成了耐高温块状  $\text{Al}_2\text{O}_3$  气凝胶，1200 °C 煅烧后仍保持较高的比表面积 (147  $\text{m}^2/\text{g}$ ) 和低热导率，800 和 1000 °C 下的热导率分别为 0.13 和 0.18  $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ，并且高温热处理后的样品可以保持块状结构、无明显收缩和裂纹<sup>[40]</sup>。

$\text{TiO}_2$  气凝胶一般以钛酸四丁酯、钛酸四乙酯等有机钛醇盐为前驱体制备。作为过渡金属元素，钛的有机醇盐活性高，在有水情况下极易产生沉淀，因此  $\text{TiO}_2$  凝胶制备过程中需要加入强酸调节 pH 值至酸性范围以抑制水解，以避免沉淀产生。块状无裂纹  $\text{TiO}_2$  气凝胶报道较少。2001 年，甘礼华和陈龙武等以钛酸四丁酯为前驱体制备了块状  $\text{TiO}_2$  气凝胶<sup>[41, 42]</sup>。2005 年，Sui 等采用在超临界  $\text{CO}_2$  中直接进行溶胶-凝胶反应和干燥的工艺制备了块状  $\text{TiO}_2$  气凝胶<sup>[43, 44]</sup>。2011 年，Heiligtag 等以自组合法合成了块状  $\text{TiO}_2$  气凝胶<sup>[45]</sup>。2012 年，李兴旺等以钛酸四丁酯为前驱体、醋酸为催化剂、甲酰胺为干燥化学控制剂合成了块状  $\text{TiO}_2$  气凝胶，并研究了老化液对  $\text{TiO}_2$  气凝胶结构的影响，结果表明采用含 TEOS 的老化液可以降低湿凝胶在常压干燥过程中的收缩和开裂，提高

气凝胶的比表面积和耐温性<sup>[46]</sup>。Yang 等以钛酸四丁酯为前驱体,通过加入聚乙烯醇(PEG)作为表面改性剂合成了块状 TiO<sub>2</sub> 气凝胶<sup>[47]</sup>。2014 年, Kong 等采用高温乙醇超临界干燥法直接合成了锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 气凝胶,相对于低温超临界干燥得到的 TiO<sub>2</sub> 气凝胶和商品化的 P25 材料,该锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 气凝胶具有更好的耐温性、更小的晶粒尺寸、更高的比表面积和孔体积,在催化方面有良好的应用前景<sup>[48]</sup>。

1976 年, Teichner 等首次制备出了 ZrO<sub>2</sub> 气凝胶<sup>[49]</sup>。ZrO<sub>2</sub> 气凝胶是一种优秀的催化剂和催化剂载体,有良好的应用前景<sup>[50-52]</sup>,但是块状 ZrO<sub>2</sub> 气凝胶的报道较少,相关研究大多集中在含 ZrO<sub>2</sub> 的二元和多元复合气凝胶。2006 年, Sui 等以有机醇盐为前驱体在超临界 CO<sub>2</sub> 中直接进行溶胶-凝胶反应制备了块状 ZrO<sub>2</sub> 气凝胶<sup>[53]</sup>。2013 年, 李晓雷等以氯化氧锆为前驱体、醋酸为催化剂、甲酰胺为干燥化学控制剂,采用环氧丙烷诱导凝胶法合成了块状 ZrO<sub>2</sub> 气凝胶<sup>[54]</sup>。

除了以上氧化物气凝胶,其它多种氧化物气凝胶也被合成出来,如 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub>、CuO、Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZnO、MnO<sub>2</sub>、MoO<sub>3</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、NiO、UO<sub>3</sub>、ThO<sub>2</sub> 等<sup>[55-65]</sup>。

## 4 炭气凝胶和碳化物气凝胶

### 4.1 炭气凝胶

1987 年,美国 Lawrence Livermore 国家实验室的 Pekala<sup>[66-68]</sup>首次发明了有机气凝胶:以间苯二酚和甲醛作为反应物、水为溶剂、碳酸钠为催化剂,通过前驱体的缩聚反应得到间苯二酚-甲醛(RF)有机气凝胶。RF 气凝胶在高温惰性气氛下进行炭化得到炭气凝胶。一般情况下,单体在水或其它有机溶剂中通过聚合反应形成的体型聚合物(凝胶)都可以衍生出相应的有机气凝胶<sup>[69]</sup>。因而在 RF 气凝胶被报道后,多种有机气凝胶被合成出来,如三聚氰胺-甲醛(MF)气凝胶<sup>[70]</sup>、酚醛树脂-糠醛气凝胶<sup>[71]</sup>、苯酚-糠醛气凝胶<sup>[72]</sup>、甲酚-甲醛气凝胶<sup>[73]</sup>、聚异氰酸酯气凝胶<sup>[74]</sup>等,这些有机气凝胶同样可以通过炭化得到炭气凝胶。随着有机和炭气凝胶的成功制备,炭气凝胶在催化、吸附、电化学等方面的应用被大量研究<sup>[75-79]</sup>。

### 4.2 新型碳化物气凝胶

与炭气凝胶类似,碳化物气凝胶的制备也需要经历

高温热处理过程,不同的是碳化物气凝胶的前驱体采用有机/氧化物复合气凝胶,在热处理过程中有机/氧化物复合气凝胶首先转变为炭/氧化物复合气凝胶,炭/氧化物复合气凝胶在高温下发生还原反应形成碳化物气凝胶。目前文献报道的块状无裂纹碳化物气凝胶材料仅有 SiC 气凝胶。

2010 年, Leventis 等使用聚丙烯腈(PAN)交联的 SiO<sub>2</sub> 气凝胶作为前驱体首次合成了块状 SiC 气凝胶,但其表观密度较大( $\sim 0.5 \text{ g/cm}^3$ ),比表面积较低( $\sim 20 \text{ m}^2/\text{g}$ ),孔隙率较小( $< 70\%$ ),而且其制备工艺相对复杂<sup>[80]</sup>。2012 年, Chen 等采用多步溶胶-凝胶法和超临界干燥工艺合成 RF/SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶,并经过热处理、纯化等一系列处理最终得到块状 SiC 气凝胶<sup>[81]</sup>。该方法的优点是采用了低温(700 °C)镁热还原热处理,得到的 SiC 气凝胶材料密度低( $0.16 \text{ cm}^3/\text{g}$ ),比表面积高( $232 \text{ m}^2/\text{g}$ )。Kong 等采用简捷的一步溶胶-凝胶工艺合成 RF/SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶,RF/SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶经过高温(1500 °C)碳热还原反应得到高比表面积( $892 \text{ m}^2/\text{g}$ )、大孔体积( $2.7 \text{ cm}^3/\text{g}$ )和孔隙率(95%)C/SiC 复合气凝胶<sup>[4, 82, 83]</sup>。在此基础上, Kong 等以 RF/SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶为前驱体合成了块状无裂纹 SiC 气凝胶(如图 5 所示),其比表面积( $328 \text{ m}^2/\text{g}$ )和孔体积( $2.28 \text{ cm}^3/\text{g}$ )是目前报道的 SiC 气凝胶中最高的<sup>[84, 85]</sup>。Kong 还对 SiC 气凝胶制备过程中的组织结构演变(图 6)进行了研究,提出以 SiO<sub>2</sub> 骨架为主体, RF 骨架交织包裹在在 SiO<sub>2</sub> 骨架外围的网络结构有利于块状 SiC 气凝胶的形成。

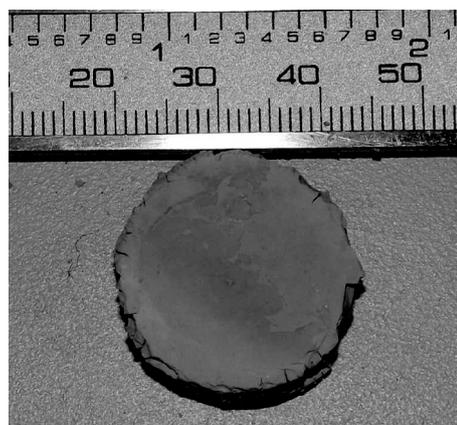
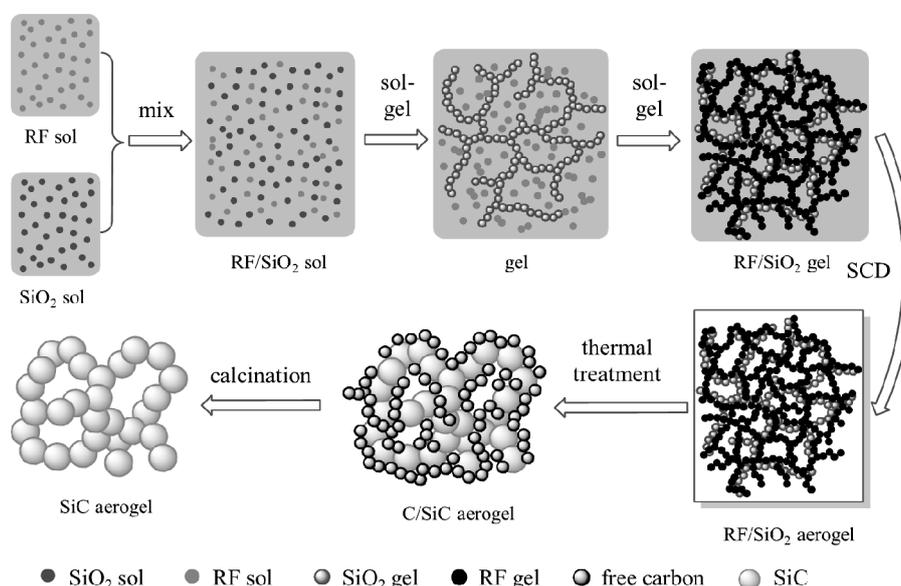
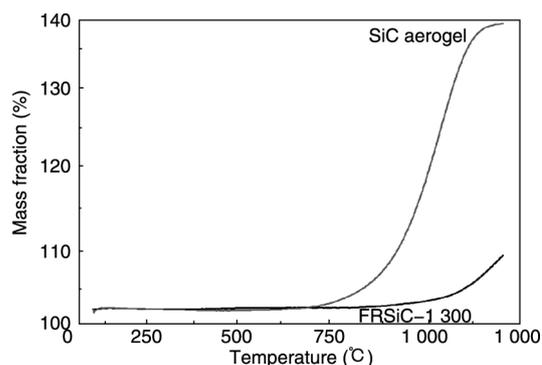


图 5 块状 SiC 气凝胶样品照片<sup>[85]</sup>

Fig. 5 Digital photo of monolithic SiC aerogel<sup>[85]</sup>

图 6 SiC 气凝胶制备过程组织结构演变<sup>[85]</sup>Fig. 6 Formation of RF/SiO<sub>2</sub> aerogel and its transformation to SiC aerogel<sup>[85]</sup>

SiC 气凝胶同样具有绝大多数无机气凝胶强度低的缺点，而且纯 SiC 气凝胶抗氧化性能差，这限制了其在耐高温隔热材料上的应用。Kong 等采用简捷的一步溶胶-凝胶法、常压干燥工艺和低温碳热还原工艺 (1300 ~ 1500 °C) 首次制备了纤维增强 SiC 气凝胶 (FRSiC) (如图 7 所示)<sup>[86, 87]</sup>。纤维增强 SiC 气凝胶在有氧环境的耐温性可达 1200 °C 以上，是目前报道的气凝胶材料中耐温性最好的。通过材料在空气气氛中的热重曲线(图 8)可以看出，纤维增强 SiC 气凝胶的耐温性相对于纯 SiC 气凝胶大大提高。研究表明，随着碳热还原温度的升高，纤维增强 SiC 气凝胶中 10 μm 以上的孔逐渐增多，10 μm 以下的孔逐渐减少，这是由于 SiC 纳米晶随着温度升高逐渐长大、团聚、最终在 1500 °C 长成 SiC 晶须。

图 7 纤维增强 SiC 气凝胶样品照片<sup>[86]</sup>Fig. 7 Digital photo of FRSiC<sup>[86]</sup>图 8 SiC 气凝胶和纤维增强 SiC 气凝胶在空气气氛中的热重曲线<sup>[87]</sup>Fig. 8 TG curves of SiC aerogel and FRSiC<sup>[87]</sup>

## 5 展望

气凝胶被发现至今已有 80 余年，最初该材料并未受到格外关注，直到 20 世纪末，越来越多的人开始了解并投入气凝胶的研究中。最近几年，越来越多的国内科研人员、相关机构和企业关注到气凝胶材料，并涌现了一批气凝胶材料企业。然而，气凝胶的应用开发主要集中在隔热保温领域，而水处理、气体吸附分离等功能气凝胶同样具有广泛的应用空间。随着工业生产、科研水平和人们认识的提高以及相关政策和标准的完善，气凝胶这种性能独特的纳米多孔材料在工业生产、绿色建筑、航空航天、国防建设、节能减排、污染物消除等诸多行业的广泛应用具有良好的前景。

## 参考文献 References

- [1] Fricke J, Tillotson T. *Thin Solid Films*[J], 1997, 297(1): 212-223.
- [2] Smirnova I, Mamic J, Arlt W. *Langmuir* [J], 2003, 19(20): 8521-8525.
- [3] Kistler S S. *Nature*[J], 1931, 127: 741.
- [4] Kong Y, Zhong Y, Shen X, et al. *Journal of Porous Materials* [J], 2013, 20(4): 845-849.
- [5] Kistler S S. *The Journal of Physical Chemistry*[J], 1932, 36(1): 52-64.
- [6] Nakanishi K, Minakuchi H, Soga N, et al. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*[J], 1997, 8(1-3): 547-552.
- [7] Wagh P B, Begag R, Pajonk G M, et al. *Materials Chemistry and Physics*[J], 1999, 57(3): 214-218.
- [8] Tang Q, Wang T. *Journal of Supercritical Fluid* [J], 2005, 35(1): 91-94.
- [9] Li T, Wang T. *Materials Chemistry and Physics*[J], 2008, 112(2): 398-401.
- [10] Rao A V, Bhagat S D, Hirashima H, et al. *Journal of Colloid and Interface Science*[J], 2006, 300(1): 279-285.
- [11] El Rassy H, Buisson P, Bouali B, et al. *Langmuir* [J], 2003, 19(2): 358-363.
- [12] Harreld J H, Ebina T, Tsubo N, et al. *Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 2002, 298(2-3): 241-251.
- [13] Deng Z, Wang J, Wei J, et al. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*[J], 2000, 19(1-3): 677-680.
- [14] Nadargi D Y, Lathe S S, Hirashima H, et al. *Microporous and Mesoporous Materials*[J], 2009, 117(3): 617-626.
- [15] Kanamori K, Aizawa M, Nakanishi K, et al. *Advanced Materials*[J], 2007, 19(12): 1589-1593.
- [16] Wang Z, Dai Z, Wu J, et al. *Advanced Materials*[J], 2013, 25(32): 4494-4497.
- [17] Schultz J M, Jensen K I, Kristiansen F H. *Solar Energy Materials and Solar Cells*[J], 2005, 89(2-3): 275-285.
- [18] Aegerter M A, Leventis N, Koebel M M. *Aerogel Handbook* [M]. Berlin: Springer, 2011: 27-872.
- [19] Zhou X, Cui S, Liu Y, et al. *Science China-Technological Sciences*[J], 2013, 56(7): 1767-1772.
- [20] Liu H, Sha W, Cooper A T, et al. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects* [J], 2009, 347(1-3): 38-44.
- [21] Cui S, Cheng W, Shen X, et al. *Energy & Environmental Science*[J], 2011, 4(6): 2070-2074.
- [22] Wörmeyer K, Smirnova I. *Chemical Engineering Journal* [J], 2013, 225: 350-357.
- [23] Linneen N N, Pfeffer R, Lin Y. *Industrial & Engineering Chemistry Research*[J], 2013, 52(41): 14671-14679.
- [24] Linneen N, Pfeffer R, Lin Y. *Microporous and Mesoporous Materials*[J], 2013, 176: 123-131.
- [25] Kong Y, Shen X, Cui S, et al. *RSC Advances* [J], 2014, 4(109): 64193-64199.
- [26] Begag R, Krutka H, Dong W, et al. *Greenhouse Gases: Science and Technology*[J], 2013, 3(1): 30-39.
- [27] Kong Y, Shen X, Fan M, et al. *Chemical Engineering Journal* [J], 2016, 283: 1059-1068.
- [28] Kong Y, Jiang G, Fan M, et al. *Chemical Communications* [J], 2014, 50(81): 12158-12161.
- [29] Kong Y, Jiang G, Fan M, et al. *RSC Advances*[J], 2014, 4(82): 43448-43453.
- [30] Kong Y, Shen X, Cui S, et al. *Green Chemistry*[J], 2015, 17: 3436-3445.
- [31] Kong Y, Shen X, Cui S, et al. *Applied Energy* [J], 2015, 147: 308-317.
- [32] Xu X, Song C, Andresen J M, et al. *Energy & Fuels* [J], 2002, 16(6): 1463-1469.
- [33] Yoldas B. *Journal of Materials Science* [J], 1975, 10(11): 1856-1860.
- [34] Pierre A, Begag R, Pajonk G. *Journal of Materials Science*[J], 1999, 34(20): 4937-4944.
- [35] Gao Qingfu(高庆福), Zhang Changrui(张长瑞), Feng Jiang(冯坚), et al. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry(无机化学学报)* [J], 2008, 24(9): 1456-1460.
- [36] Poco J, Satcher J J, Hrubesh L. *Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 2001, 285(1): 57-63.
- [37] Zu G, Shen J, Wei X, et al. *Journal of Non-Crystalline Solids* [J], 2011, 357(15): 2903-2906.
- [38] Gash A E, Tillotson T M, Satcher J H, et al. *Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 2001, 285(1-3): 22-28.
- [39] Xu Zijie(徐子颀), Gan Lihua(甘礼华), Pang Yingcong(庞颖聪), et al. *Acta Physico-Chimica Sinica(物理化学学报)* [J], 2005, 21(2): 221-224.
- [40] Wang W, Zhang Z, Zu G, et al. *RSC Advances*[J], 2014, 4(97): 54864-54871.
- [41] Gan Lihua(甘礼华), Chen Longwu(陈龙武), Xu Zijie(徐子颀). *Journal of Inorganic Materials(无机材料学报)* [J], 2001, 16(5): 846-852.
- [42] Chen Longwu(陈龙武), Gan Lihua(甘礼华), Xu Zijie(徐子颀). *Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报)* [J], 2001, 22(11): 1916-1918.
- [43] Sui R, Rizkalla A S, Charpentier P A. *Langmuir*[J], 2005, 21(14): 6150-6153.
- [44] Sui R, Liu S, Lajoie G A, et al. *Journal of Separation Science* [J], 2010, 33(11): 1604-1609.
- [45] Heiligtag F J, Rossell M D, Suess M J, et al. *Journal of Materials Chemistry*[J], 2011, 21(42): 16893-16899.
- [46] Li Xingwang(李兴旺), Lü Pengpeng(吕鹏鹏), Yao Kefu(姚可夫), et al. *Journal of Inorganic Materials(无机材料学报)*

- [J], 2012, 27(11): 1153-1158.
- [47] Yang H, Zhu W, Sun S, *et al.* *RSC Advances*[J], 2014, 4(62): 32934-32940.
- [48] Kong Y, Shen X, Cui S. *Materials Letters*[J], 2014, 117: 192-194.
- [49] Teichner S J, Nicolaon G A, Vicarini M A, *et al.* *Advances in Colloid and Interface Science*[J], 1976, 5(3): 245-273.
- [50] Mrowiec-Biabo J, Pajk L, Jarzębski A, *et al.* *Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 1998, 225: 115-119.
- [51] Kalies H, Pinto N, Pajonk G M, *et al.* *Applied Catalysis A-General*[J], 2000, 202(2): 197-205.
- [52] Signoretto M, Oliva L, Pinna F, *et al.* *Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 2001, 290(2-3): 145-152.
- [53] Sui R, Rizkalla A S, Charpentier P A. *Langmuir*[J], 2006, 22(9): 4390-4396.
- [54] Li Xiaolei(李晓雷), Feng Wanping(冯琬评), Ji Huiming(季惠明), *et al.* *Aerospace Materials & Technology*(宇航材料工艺)[J], 2013, 2: 43-46.
- [55] Silva V L S T, Ko E I, Schmal M, *et al.* *Chemistry of Materials*[J], 1995, 7(1): 179-184.
- [56] Gasser-Ramirez J L, Dunn B C, Ramirez D W, *et al.* *Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 2008, 354(52-54): 5509-5514.
- [57] Du A, Zhou B, Shen J, *et al.* *Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 2009, 355(3): 175-181.
- [58] Zhang H, Li B, Zheng Q, *et al.* *Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 2008, 354(34): 4089-4093.
- [59] Krumm M, Pueyo C L, Polarz S. *Chemistry of Materials*[J], 2010, 22(18): 5129-5136.
- [60] Harreld J H, Dong W, Dunn B. *Materials Research Bulletin*[J], 1998, 33(4): 561-567.
- [61] Moretti A, Maroni F, Osada I, *et al.* *Chem. Electro. Chem*[J], 2015, 2(4): 529-537.
- [62] Gash A E, Satcher J H, Simpson R L. *Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 2004, 350(145-151).
- [63] Reibold R A, Poco J F, Baumann T F, *et al.* *Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 2003, 319(3): 241-246.
- [64] Reibold R A, Poco J F, Baumann T F, *et al.* *Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 2004, 341(1-3): 35-39.
- [65] Wen Jianguo(文建国), Ruan Xiangyuan(阮湘元), Zhou Zhentao(周震涛). *Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报)[J], 2009, 24(3): 521-524.
- [66] Pekala R W. *Journal of Materials Science*[J], 1989, 24(9): 3221-3227.
- [67] Pekala R W, Kong F M. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*[J], 1989, 197: 113.
- [68] Pekala R W, Kong F M. *Journal De Physique*[J], 1989, 50(C-4): C433-C440.
- [69] Pekala R W, Alviso C T, Kong F M, *et al.* *Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 1992, 145: 90-98.
- [70] Alviso C T, Pekala R W. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*[J], 1991, 202: 51.
- [71] Pekala R W, Alviso C T, Lu X, *et al.* *Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 1995, 188(1): 34-40.
- [72] Wu D, Fu R. *Journal of Porous Materials*[J], 2005, 12(4): 311-316.
- [73] Li W, Guo S. *Carbon*[J], 2000, 38(10): 1520-1523.
- [74] Biesmans G, Mertens A, Duffours L, *et al.* *Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 1998, 225(1): 64-68.
- [75] Moreno-Castilla C, Maldonado-Hódar F J. *Carbon*[J], 2005, 43(3): 455-465.
- [76] Marques L M, Carrott P J M, Ribeiro Carrott M M L. *Adsorption Science & Technology*[J], 2013, 31(2-3): 223-232.
- [77] Lin Y F, Chang C Y. *RSC Advances*[J], 2014, 4(54): 28628-28631.
- [78] Kwon S H, Lee E, Kim B S, *et al.* *Korean Journal of Chemical Engineering*[J], 2015, 32(2): 248-254.
- [79] Hu Y, Tong X, Zhuo H, *et al.* *RSC Advances*[J], 2016, 6(19): 15788-15795.
- [80] Leventis N, Sadekar A, Chandrasekaran N, *et al.* *Chemistry of Materials*[J], 2010, 22(9): 2790-2803.
- [81] Chen K, Bao Z, Du A, *et al.* *Microporous and Mesoporous Materials*[J], 2012, 149(1): 16-24.
- [82] Kong Y, Zhong Y, Shen X, *et al.* *Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 2012, 358(23): 3150-3155.
- [83] Kong Y, Zhong Y, Shen X, *et al.* *Microporous and Mesoporous Materials*[J], 2014, 197: 77-82.
- [84] Kong Y, Zhong Y, Shen X, *et al.* *Materials Letters*[J], 2013, 99: 108-110.
- [85] Kong Y, Shen X, Cui S, *et al.* *Ceramics international*[J], 2014, 40(6): 8265-8271.
- [86] Kong Y, Zhong Y, Shen X, *et al.* *Materials Letters*[J], 2013, 110: 141-143.
- [87] Kong Y, Shen X, Cui S, *et al.* *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*[J], 2014, 30(12): 2825-2831.