

SiO₂ 纳米管气凝胶的制备工艺及性能

李 宁, 牛瑞文, 何智兵, 易泰民, 李 婧, 张 帅, 杨蒙生, 陈云建, 柯 博

(中国工程物理研究院, 激光聚变研究中心, 四川 绵阳 621900)

摘 要: SiO₂ 气凝胶在隔热、吸附、催化等领域有着广泛应用, 为进一步改善其力学性能、加工性能, 本工作以碳气凝胶为模板, 正硅酸乙酯为硅源、氨水为氧源, 通过化学气相沉积方法制备得到具有三维纳米管多孔结构的 SiO₂ 纳米管气凝胶。研究反应温度、压力对材料微结构、密度的影响, 制备获得组织均匀的 SiO₂ 纳米管气凝胶, 需匹配反应物的传质速率和反应速率。制备的 SiO₂ 纳米管气凝胶具有优异的力学性能及突出的结构可靠性, 材料弹性模量为 0.70 MPa, 60%应变时对应的材料应力为 0.83 MPa, 在压缩应变很大时没有发生脆性断裂。此外 SiO₂ 纳米管气凝胶可采用车削、铣削、激光加工等多种手段加工成型, 表现出了优异的加工性能。

关键词: 二氧化硅; 纳米管气凝胶; 力学性能; 加工性能

中图分类号: TB332 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)12-3695-08

网络出版时间: 2024-11-08



气凝胶是一种由胶体粒子或聚合物分子构成的具有三维网络结构的多孔材料, 是目前已知密度最小的固体物质。其极高的孔隙率及独特的纳米多孔结构使气凝胶在隔热、催化、吸附、生物工程、空间探测等领域有着广阔的应用前景^[1-5]。由于这种多孔结构及刚性骨架的存在, 气凝胶材料的力学性能和高温下的结构稳定性较差, 加工成型困难, 极易受力而开裂破碎, 这在一定程度上限制了气凝胶材料的应用范围^[6-8]。

SiO₂ 气凝胶是目前研究最为深入、制备技术非常成熟的气凝胶。传统的 SiO₂ 气凝胶通常采用溶胶-凝胶法制备获得, 即以硅醇盐为原材料, 通过水解-缩聚反应在溶液中形成溶胶粒子, 并进一步交联形成具有三维网络骨架结构的湿凝胶, 最后通过超临界干燥、常压干燥等手段去除湿凝胶中残余溶剂, 获得具有纳米多孔结构的气凝胶材料, 采用该方法制备的气凝胶微观上呈链状或串珠状结构^[9-11]。为改善气凝胶材料结构强度, 广大研究者在气凝胶材料结构强化及性能优化方面做了诸多探索。有研究人员以甲基三甲氧基硅烷、双[3-(三乙氧基硅基)丙基]二硫醚等含有丰富有机取代基的前驱体制备

SiO₂ 气凝胶, 在气凝胶的无机骨架结构中引入有机组分形成有机/无机杂化网络, 从而提升气凝胶的力学性能^[12-15], 这种方法存在前驱体成本高、制备的无机氧化物气凝胶中 C、H 杂质过多等不足。将纤维^[16-17]、凹凸棒石^[18-19]、碳纳米管^[20]等作为增强相引入气凝胶材料中可显著提高气凝胶材料的结构强度, 但第二相的引入使制得的气凝胶密度及热导率升高, 另外由于气凝胶与增强相结合力弱, 存在气凝胶粉体易脱落的问题。近年来基于气相沉积-模板法制备的具有纳米管微结构特征的多孔材料, 因其在保持材料较低密度的同时还具有突出的力学性能和结构稳定性而得到广泛关注^[21-23]。Meza 等^[24]和 Bauer 等^[25]以增材制造聚合物泡沫为模板, 基于原子层沉积(ALD)技术制备出 Al₂O₃、TiN 等一系列具有中空管壁结构的纳米晶格材料, 材料力学性能及密度可通过泡沫模板微结构、镀层沉积厚度来调控, 压缩形变 50%时仍可恢复。Xu 等^[26]以聚乙烯吡咯烷酮(PVP)海绵为模板, 利用 ALD 技术在模板表面沉积 Al₂O₃, 煅烧去模板后获得 Al₂O₃ 纳米管气凝胶, 材料密度低至 2.0 mg/cm³, 具有优异的隔热性能。

收稿日期: 2024-04-22。 修订日期: 2024-05-12。

基金项目: 中国工程物理研究院院长基金(YZJLX2020008)。

第一作者: 李宁(1986—), 男, 博士, 副研究员。

通信作者: 李婧(1984—), 女, 博士, 副研究员。

Received date: 2024-04-22. Revised date: 2024-05-12.

First author: LI Ning (1986—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: lncap@163.com

Correspondent author: LI Jing (1984—), female, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: jingli0218@163.com

纳米管气凝胶因其优异的性能有得到广泛关注, 但对其研究还不充分。本工作以正硅酸乙酯为硅源、氨水为氧源, 通过化学气相沉积(CVD)方法制备 SiO_2 纳米管气凝胶, 研究了制备工艺对材料微结构、密度的影响规律及作用机理, 评价了 SiO_2 纳米管气凝胶力学性能、加工性能。

1 实验

1.1 原料

间苯二酚、甲醛溶液(37%, 质量分数, 下同)、无水乙醇、无水碳酸钠、氨水(26.5%~28.5%)、正硅酸乙酯均购自上海阿拉丁试剂有限公司, 所有的化学试剂均为分析纯。去离子水利用纯水机在实验室自制得到。

1.2 碳气凝胶模板制备

碳气凝胶材料(CA)的制备技术已非常成熟, 流程如下: 首先将 3.24 g 的间苯二酚和 4.4 mL 的甲醛溶液溶于 95.5 mL 的去离子水中, 充分搅拌 1 h, 然后加入 3.9 mg 的碳酸钠并继续搅拌 30 min, 随后将前驱体溶液倒入容器中, 待密封后置于 85 °C 烘箱中凝胶、老化 72 h, 得到间苯二酚-甲醛湿凝胶。将湿凝胶切分成适当尺寸, 并用乙醇置换清洗数次以完全去除残余的溶剂, 后经二氧化碳超临界干燥得到间苯二酚-甲醛气凝胶。最后将间苯二酚-甲醛气凝胶置于管式炉中, 在氮气气氛下碳化得到碳气凝胶模板。

1.3 SiO_2 纳米管气凝胶(SiO_2 -NTA)制备

SiO_2 -NTA 采用 CVD 的方法制备, 以碳气凝胶为模板, 氩气为载气, 正硅酸乙酯、氨水分别为硅源和氧源。首先将 CA 模板置于 CVD 腔室中抽真空, 正硅酸乙酯源罐加热至 60 °C; 随后将模板加热到目标反应温度(100、150、200、250 °C 和 300 °C)并保持 30 min, 将正硅酸乙酯、氨水分别以 5 mL/min 和 15 mL/min 载气的流量带入腔室中, 调节反应压力并沉积 20 h 后得到 C/ SiO_2 复合气凝胶($\text{CA}@\text{SiO}_2$); 最

后将 $\text{CA}@\text{SiO}_2$ 在马弗炉中 500 °C 煅烧, 去模板后得到 SiO_2 纳米管气凝胶。

1.4 样品测试与表征

采用扫描电子显微镜(SEM, SEM4000Pro, 中国)和透射电子显微镜(TEM, TH-F120, 中国)表征气凝胶材料微观结构, 采用比表面积分析仪(BET, V-Sorb X800, 中国)对气凝胶比表面积、孔容等孔结构进行表征, 材料的力学性能通过电子万能试验机(UTM-4103, 中国)测试。

2 结果与讨论

2.1 样品形貌及微结构

CA、 $\text{CA}@\text{SiO}_2$ 、 SiO_2 -NTA 的宏观照片如图 1 所示。CA 作为模板外观呈黑色, 经化学气相沉积得到的 $\text{CA}@\text{SiO}_2$ 其形状、尺寸及颜色与碳气凝胶模板相比没有明显变化。图 1c 为 SiO_2 -NTA 样品照片, 可以发现 SiO_2 -NTA 在高温煅烧去模板过程中伴随着较大的体积收缩。此外样品外观为乳白色, 这可能是由于纳米管气凝胶中较强的瑞利散射导致其消光系数较大, 同时气凝胶密度、厚度对样品透过率也有影响。

图 2 显示了气凝胶材料经气相沉积和去模板后材料微观结构的变化。CA 模板具典型的三维网络多孔结构, 碳骨架尺寸约为十几纳米、呈珍珠链状(图 2a 和图 2b)。经化学气相沉积后, 可以清晰发现 $\text{CA}@\text{SiO}_2$ 骨架变粗, 骨架表面相对平整, 这是由于 SiO_2 优先在骨架连接处、表面缺陷等表面能较高处沉积(图 2c 和图 2d)。图 2e 为 SiO_2 -NTA 微结构 SEM 照片, 相比 CA 模板纤细、疏松的网络多孔结构, SiO_2 -NTA 三维网络较为紧致、孔径变小, 这是由于煅烧后纳米管气凝胶发生了体积收缩。图 3 中 SiO_2 -NTA 的 TEM 照片提供了材料微结构的更多细节, 可以观察到气凝胶材料具有中空纳米管状的多孔骨架, 但不同于常规纳米管材料, SiO_2 -NTA 微结构上仍保持串珠状, 骨架内部中空, 管壁约 3~7 nm。

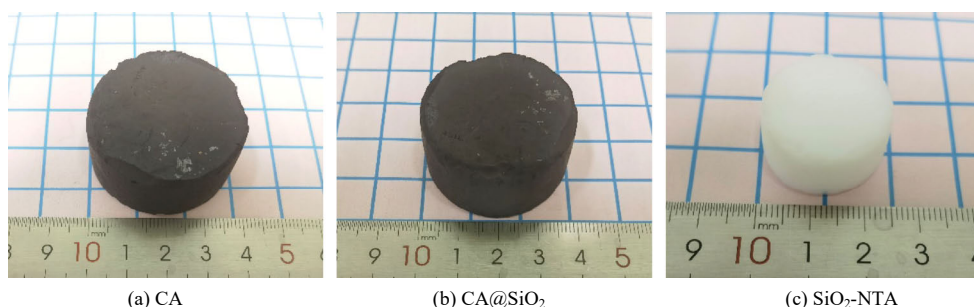


图 1 碳气凝胶(CA)、C/ SiO_2 复合气凝胶($\text{CA}@\text{SiO}_2$)和 SiO_2 纳米管气凝胶(SiO_2 -NTA)的宏观照片

Fig. 1 Photographs of carbon aerogels (CA), C/ SiO_2 composite aerogels ($\text{CA}@\text{SiO}_2$) and SiO_2 nanotube aerogels (SiO_2 -NTA)

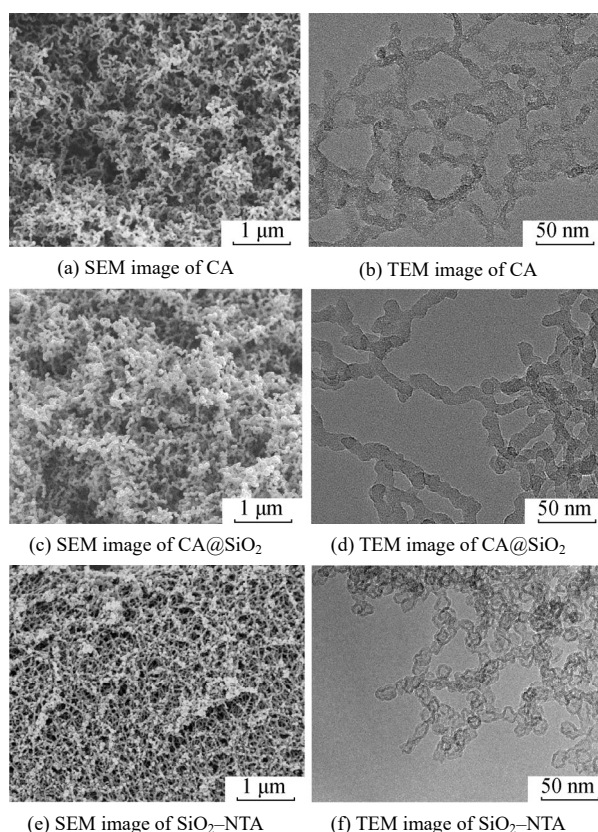


图 2 CA、CA@SiO₂ 和 SiO₂-NTA 的微观形貌
Fig. 2 SEM and TEM images of CA, CA@SiO₂ and SiO₂-NTA

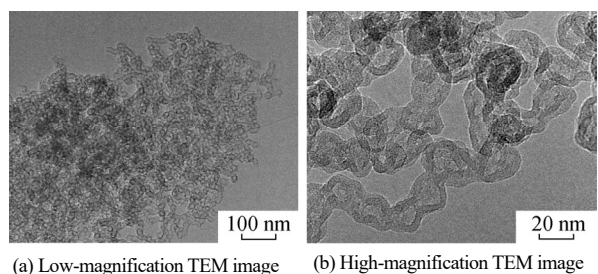


图 3 SiO₂-NTA 的 TEM 照片
Fig. 3 TEM images of SiO₂-NTA

2.2 制备工艺优化

2.2.1 反应温度 分别在 100、150、200、250 °C 和 300 °C 不同反应温度下开展 SiO₂-NTA 制备实验。当反应温度为 100 °C 时, SiO₂ 沉积量过少, 制备的 SiO₂-NTA 结构破损, 不能成形。升高反应温度至 150 °C, 可制得结构完整的 SiO₂-NTA 块体材料。由图 4a 可见样品骨架较纤细, 较好的复制了 CA 模板的微结构。当反应温度控制在 200 °C 时, 骨架变粗, 节点处长大较为明显(图 4b)。继续升高反应温度到 250 °C, 样品骨架变粗有团聚, 微结构均匀性也随之变差(图 4c)。当反应温度达 300 °C 时, 样品表面出现明显的堵孔现象(图 4d)。

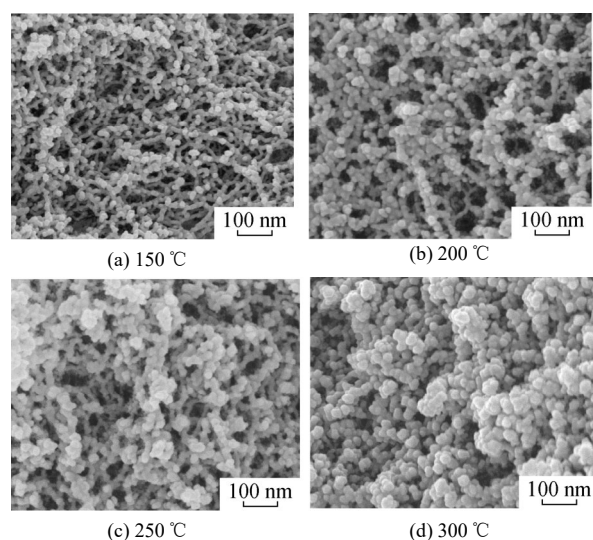


图 4 不同反应温度条件下 SiO₂-NTA 的 SEM 照片
Fig. 4 SEM images of SiO₂-NTA prepared at different deposition temperatures

图 5 统计了不同反应温度制得 SiO₂-NTA 的质量增加率及煅烧后的线收缩率。反应温度为 100 °C 时, 化学气相沉积的速率过慢, 材料的质量增加率仅为 3.4%, 模板表面沉积的 SiO₂ 不能支撑煅烧后的材料结构。随反应温度的增加, 正硅酸乙酯和水的反应速率增大, 材料的质量增加率也不断增大, 250 °C 时化学气相沉积后材料质量增长达 21.5%。但继续升高反应温度至 300 °C, 材料的质量增加率反而减小, 这是由于在该温度下 SiO₂ 的沉积速率显著高于正硅酸乙酯和水在多孔骨架内的扩散速率, 导致材料表面堵孔, 质量增加率下降。相似的, 煅烧后的 SiO₂-NTA 线收缩率随反应温度的升高而先减小后增大。

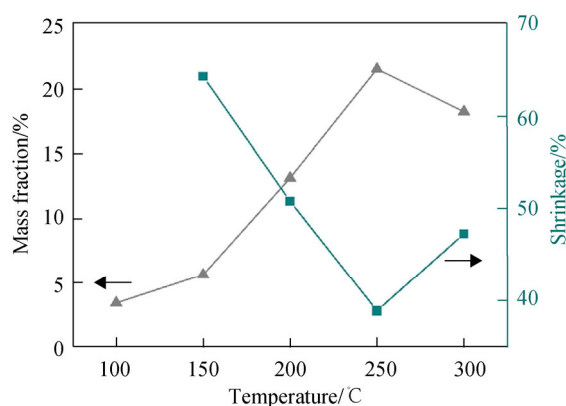


图 5 气凝胶材料的质量增加率及煅烧后的线收缩率变化曲线
Fig. 5 Mass gain and linear shrinkage of SiO₂-NTA as a function of deposition temperature

这种质量变化及线收缩率所反映的体积变化决定了 SiO_2 -NTA 的密度。图 6 显示了不同反应温度制得的 SiO_2 -NTA 材料密度。反应温度升高, 材料质量增大, 但骨架变粗也抑制了煅烧过程中材料的收缩, 从而使得 SiO_2 -NTA 密度从 150 °C 时的 54 mg/cm^3 下降到 250 °C 时的 47 mg/cm^3 。但反应温度继续升高至 300 °C 时, 气凝胶材料表面堵孔导致内部沉积较少, 线收缩率增大, 使得 SiO_2 -NTA 密度显著升高。

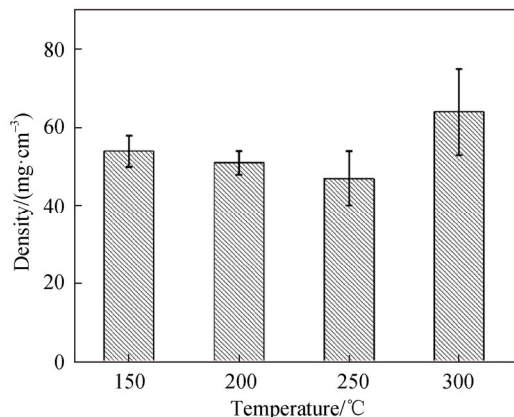


图 6 不同反应温度条件下的 SiO_2 -NTA 密度

Fig. 6 Density of SiO_2 -NTA prepared at different deposition temperatures

2.2.2 气体压力 化学气相沉积时腔室压力决定了反应物分压, 进而影响反应速率。分别在 2、6、

10 kPa 及 14 kPa 条件下开展了 CVD 实验, 研究反应压力对 SiO_2 -NTA 制备的影响。反应压力为 2 kPa 时, 沉积 20 h 后材料的质量增加率为 2.1%, SiO_2 沉积速率低, 煅烧后不能得到结构完好的 SiO_2 -NTA 块体材料。当压力升高至 6 kPa 时, SiO_2 -NTA 骨架纤细(图 7a), 质量增加率为 7.8%, 对应的材料密度为 65 mg/cm^3 。继续升高气体压力至 10 kPa 时, 材料的质量增加率达到 14.2%, 多孔骨架也明显变粗(图 7b), 此时 SiO_2 -NTA 材料密度为 58 mg/cm^3 。当反应压力进一步升高至 14 kPa 时, 如图 7c 可见, 材料多孔骨架更为粗大, 反应后材料的质量增加率达 20.6%, 密度为 51 mg/cm^3 。

2.3 机理探讨

基于 CVD 方法的 SiO_2 -NTA 的制备本质上是一个多孔介质内多组分流体的反应输运过程, 研究其制备过程中传质速率和反应速率间的竞争关系是揭示气凝胶材料微结构随反应温度、压力演化的关键。

由于气凝胶模板孔径较小, 模板内的对流传质可以忽略不计, 气凝胶模板中的气体输运主要以扩散传质为主, 一般通过努森数(Kn)来判断其主导机制。通常认为 Kn 大于 10 时, 气体输运以努森扩散为主导机制; 当 Kn 小于 0.1 时为分子扩散; 而介于两者之间时, 气体分子与孔壁的碰撞及气体分子间的碰撞都需要考虑, 2 种扩散方式同时存在, 此时称之为过渡扩散。

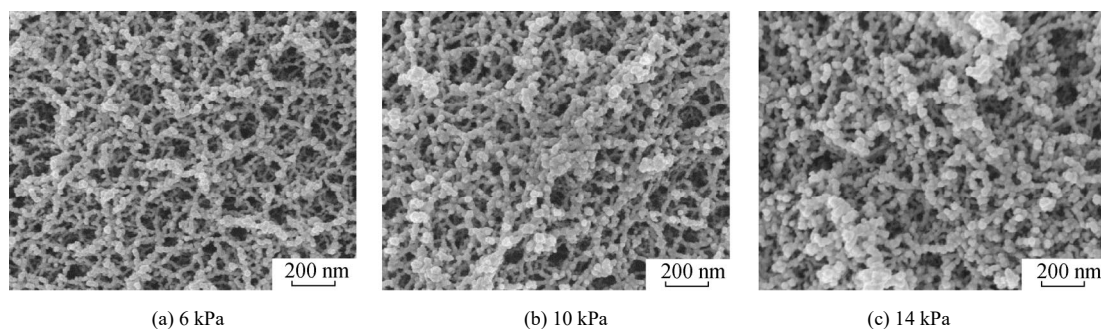


图 7 不同压力条件下 SiO_2 -NTA 的 SEM 照片

Fig. 7 SEM images of SiO_2 -NTA prepared at different pressures

碳气凝胶模板的孔径为数十纳米至百纳米量级, 而大多数 CVD 工作条件下气体分子的平均自由程为百纳米量级, 因而气凝胶模板内的传质方式为过渡扩散, 其扩散系数 D_{NA} 一般可表示为:

$$\frac{1}{D_{\text{NA}}} = \frac{1}{D_{\text{KA}}} + \frac{1}{D_{\text{AB}}} \quad (1)$$

式中: D_{KA} 为努森扩散系数; D_{AB} 为符合 Fick 定律的分子扩散系数, 其计算公式分别为^[27–28]:

$$D_{\text{KA}} = \frac{2}{3} \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2} r \quad (2)$$

$$D_{\text{AB}} = \frac{1.858 \times 10^{-27} T^{3/2}}{p \sigma_{\text{AB}}^2 \Omega_{\text{D}}} \left(\frac{1}{M_{\text{A}}} + \frac{1}{M_{\text{B}}} \right)^{1/2} \quad (3)$$

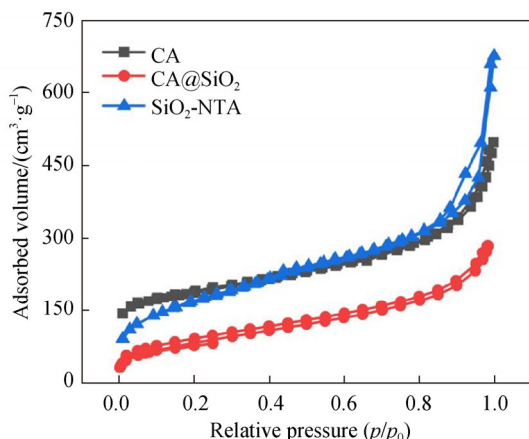
式中: T 为温度(K); p 为气体压力(Pa); M 为扩散物质的摩尔质量(kg/mol), M_{A} 和 M_{B} 分别为组分 A、组分 B 的摩尔质量; R 为气体常数; r 为模板孔径半径(cm); σ_{AB} 和 Ω_{D} 分别是碰撞直径(m)和碰撞积分。

忽略 CVD 过程中气凝胶模板孔径和比表面积的变化, 简化处理后探讨温度、压力变化对材料微结构演化的影响。增加反应温度, 传质速率和反应速率均增大, 但根据 Arrhenius 方程, 反应速率随温度的变化一般呈指数关系, 反应速率的增速显著快于扩散速率。因此, 当反应温度过高时, SiO₂ 在气凝胶模板上沉积过快, 模板表面易出现堵孔现象(图 4d)。当气体压力增大时, 过渡扩散系数减小, 气体组分传质变慢。同时, 由于 SiO₂ 沉积反应是一级反应^[29], 反应物分压升高有利于增大反应速率。因此, 随着气体压力升高, CVD 过程由受反应控制转变成受传质控制, 当反应速率大于传质速率时, SiO₂ 在气凝胶模板上的沉积不均匀、易堵孔。

选择较低的温度和压力有利于获得组织均匀的 SiO₂-NTA, 但温度和压力过小时沉积效率低, 表现为部分条件下沉积 20 h 后材料不能成形。因此, SiO₂-NTA 制备过程中, 需合理选择反应温度和气体压力, 以平衡组织均匀性和材料沉积效率的要求。

2.4 孔结构

图 8 显示了 CA、CA@SiO₂、SiO₂-NTA 的氮气吸附脱附等温曲线, 其中 CA 和 SiO₂-NTA 样品在相对压力较大时出现 H3 型滞后环, 这说明 2 组样品存在大量微孔、介孔, 脱附时发生毛细冷凝现象。而 CA@SiO₂ 样品等温线较水平, 其比表面积和孔容较碳气凝胶有显著降低(表 1), 这是由于 SiO₂ 优先在骨架连接处、表面缺陷等处沉积, 导致 CA 微孔、介孔减少。煅烧后 SiO₂-NTA 比表面积和孔容增加、滞后环出现, 主要归因于其中空纳米管状的多孔骨架。



Note: p/p_0 indicates the relative relationship between the absolute pressure and the saturation vapor pressure.

图 8 CA、CA@SiO₂ 和 SiO₂-NTA 的氮气吸附脱附等温曲线
Fig.8 Nitrogen adsorption-desorption isotherms of CA, CA@SiO₂ and SiO₂-NTA

表 1 CA、CA@SiO₂ 和 SiO₂-NTA 的孔结构参数
Table 1 Summary of pore structural parameters of CA, CA@SiO₂ and SiO₂-NTA

Samples	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{total}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$D_{\text{pore}}/\text{nm}$
CA	643.233	0.833	5.177
CA@SiO ₂	296.574	0.353	3.065
SiO ₂ -NTA	592.717	1.047	7.063

Note: S_{BET} is specific surface area; V_{total} is total pore volume; D_{pore} is average pore diameter.

2.5 力学性能

传统的无机气凝胶由于极高的孔隙率及刚性骨架的存在导致材料力学性能较差, 相比之下 SiO₂-NTA 表现出较为优异的力学性能。由图 9a 可见, SiO₂-NTA 在约 25%应变区间内保持弹性变形, 应变超过 30%后发生塑性变形, 60%应变时对应的材料应力为 0.83 MPa, 材料弹性模量为 0.70 MPa。在力学性能测试过程中, SiO₂-NTA 试样没有发生脆性断裂, 表现出与有机气凝胶相似的力学行为。SiO₂-NTA 样品在 100 次循环压缩测试后没有发生明显疲劳损伤, 进一步表明在一定应变区间范围内 SiO₂-NTA 具有出色的结构可靠性(图 9b)。SiO₂-NTA 表现出了独特的力学行为, 这是由于在 CVD 过程中 SiO₂ 优先在模板骨架连接处、表面缺陷等表面能较高处沉积, 并最终在碳气凝胶骨架表面形成一层致密连续的 SiO₂, 所制得的 SiO₂-NTA 相较于传统链状或串珠状结构气凝胶具有更少的缺陷, 使得材料具有较高的力学性能。

2.6 加工性能

进一步对 SiO₂-NTA 的加工性能进行研究, 开展了基于车削、铣削、激光加工等多种成型手段的验证实验。对 SiO₂-NTA 材料进行车削加工, 图 10a 和图 10b 为车削加工后得到的 SiO₂ 气凝胶柱状及薄壁样品, 其中气凝胶薄壁样品壁厚约 200 μm (图 10c), 具有优异的加工精度。SiO₂-NTA 材料在加工过程中没有出现开裂、破损等现象, 同时具有很高的加工成品率, 材料表现出优异的加工性能。对 SiO₂-NTA 进行铣削加工同样没有出现材料破碎等加工失效现象(图 10d)。采用激光加工的手段对 SiO₂ 气凝胶薄壁样品进行加工, 在样品侧壁加工出一个半圆形的缝隙, 缝宽约 80 μm (图 10e)。图 10f 为 SiO₂ 气凝胶薄壁样品进行激光加工切断后得到的环状样品。传统的 SiO₂ 气凝胶具有极低的密度, 但其力学性能、结构可靠性差, 加工成型非常困难。相较而言, SiO₂-NTA 在保持低密度的同时, 在加工性能方面具有突出优势。

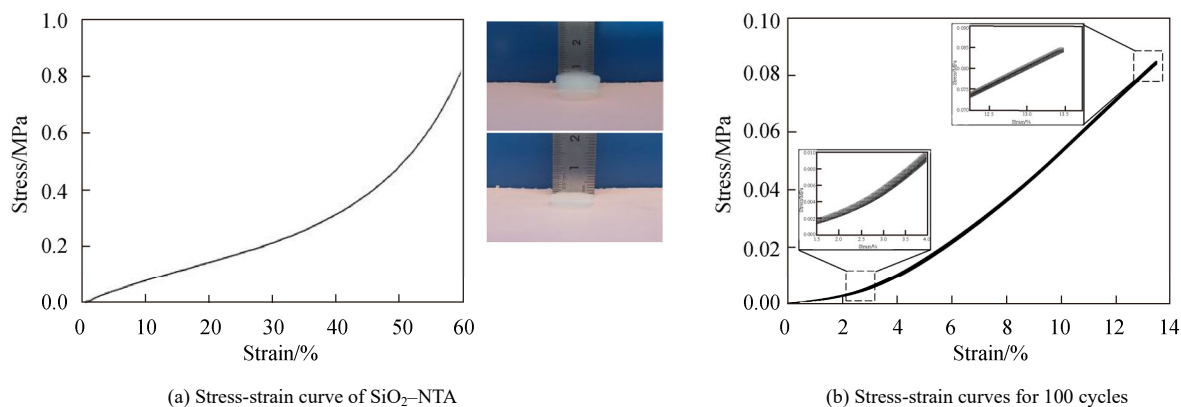


图 9 $\text{SiO}_2\text{-NTA}$ 的力学性能
Fig. 9 Mechanical performance of $\text{SiO}_2\text{-NTA}$

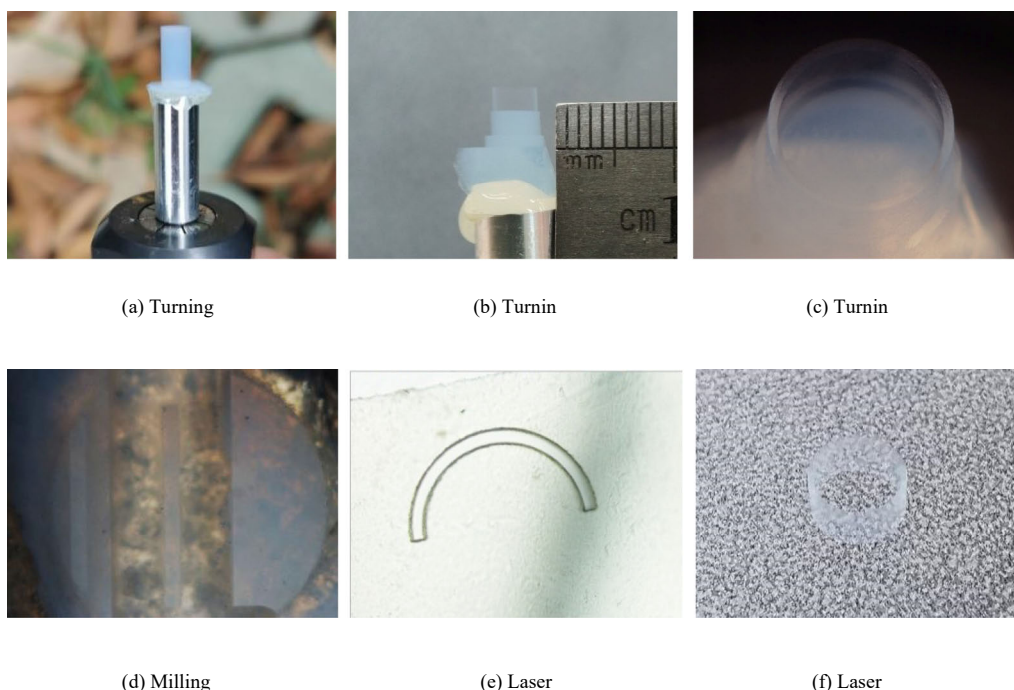


图 10 $\text{SiO}_2\text{-NTA}$ 加工样品照片
Fig. 10 Photographs of $\text{SiO}_2\text{-NTA}$ processed by turning, milling and laser

3 结论

以 CA 为模板, 通过化学气相沉积法制备获得具有三维纳米管状多孔结构的 $\text{SiO}_2\text{-NTA}$ 。研究表明, 随着反应温度及压力的升高, CA 模板上的 SiO_2 沉积速率逐渐增加, 线收缩率下降, 材料密度逐渐减小, 但过高的反应温度及压力会导致模板表面堵孔。制备获得组织均匀的 $\text{SiO}_2\text{-NTA}$, 需平衡反应物的传质速率和反应速率。 $\text{SiO}_2\text{-NTA}$ 弹性模量为 0.70 MPa, 在大压缩应变条件下没有发生脆性断裂, 经过 100 次循环压缩测试后没有发生明显疲劳损伤, 同时材料还表现出优异的加工性能, 可采用车削、铣削、激光加工等多种手段加工成型。

参考文献:

- [1] PIERRE A C, PAJONK G M. Chemistry of aerogels and their applications[J]. Chem Rev, 2002, 102(11): 4243–4265.
- [2] HRUBESH L W, PEKALA R W. Thermal properties of organic and inorganic aerogels[J]. J Mater Res, 1994, 9(3): 731–738.
- [3] SUN W, DU A, GAO G H, et al. Graphene-templated carbon aerogels combining with ultra-high electrical conductivity and ultra-low thermal conductivity[J]. Microporous Mesoporous Mater, 2017, 253: 71–79.
- [4] QIN L Y, YANG D Z, ZHANG M, et al. Superelastic and ultralight electrospun carbon nanofiber/MXene hybrid aerogels with anisotropic microchannels for pressure sensing and energy storage[J]. J Colloid Interface Sci, 2021, 589: 264–274.
- [5] SONU S S, RAI N, CHAUHAN I. Multifunctional Aerogels: A comprehensive review on types, synthesis and applications of aerogels[J]. J Sol Gel Sci Technol, 2023, 105(2): 324–336.
- [6] TAFRESHI O A, MOSANENZADEH S G, KARAMIKAMKAR S, et al. A review on multifunctional aerogel fibers: Processing, fabrication,

- functionalization, and applications[J]. *Mater Today Chem*, 2022, 23: 100736.
- [7] LI J, GUO P L, HU C L, et al. Fabrication of large aerogel-like carbon/carbon composites with excellent load-bearing capacity and thermal-insulating performance at 1 800 °C[J]. *ACS Nano*, 2022, 16(4): 6565–6577.
- [8] 乐弦, 陈俊勇, 李华鑫, 等. 气凝胶材料的结构强化研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(4): 681–691.
YUE Xian, CHEN Junyong, LI Huaxin, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2021, 49(4): 681–691.
- [9] TILLOTSON T M, HRUBESH L W. Transparent ultralow-density silica aerogels prepared by a two-step Sol-gel process[J]. *J Non Cryst Solids*, 1992, 145: 44–50.
- [10] DENG Z S, ZHOU B, SHEN J, et al. Preparation of SiO₂ aerogel derived from TEOS catalyzed by HF[J]. *J Inorg Mater*, 1999, 14(4): 587–592.
- [11] 朱建军, 姚晶, 吕晓萌, 等. 超疏水介孔二氧化硅气凝胶的常压制备与性能表征[J]. *硅酸盐学报*, 2009, 37(4): 512–515.
ZHU Jianjun, YAO Jing, LÜ Xiaomeng, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2009, 37(4): 512–515.
- [12] KANAMORI K, AIZAWA M, NAKANISHI K, et al. New transparent methylsilsesquioxane aerogels and xerogels with improved mechanical properties[J]. *Adv Mater*, 2007, 19(12): 1589–1593.
- [13] GUO H Q, NGUYEN B N, MCCORKLE L S, et al. Elastic low density aerogels derived from bis[3-(triethoxysilyl)propyl]disulfide, tetramethylorthosilicate and vinyltrimethoxysilane via a two-step process[J]. *J Mater Chem*, 2009, 19(47): 9054–9062.
- [14] SHIMIZU T, KANAMORI K, MAENO A, et al. Transparent ethylene-bridged polymethylsiloxane aerogels and xerogels with improved bending flexibility[J]. *Langmuir*, 2016, 32(50): 13427–13434.
- [15] ZU G Q, SHIMIZU T, KANAMORI K, et al. Transparent, superflexible doubly cross-linked polyvinylpolymethylsiloxane aerogel superinsulators via ambient pressure drying[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(1): 521–532.
- [16] 刘光武, 周斌, 倪星元, 等. 复合增强型 SiO₂ 气凝胶的一步法快速制备与性能表征[J]. *硅酸盐学报*, 2015, 43(7): 934–940.
LIU Guangwu, ZHOU Bin, NI Xingyuan, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2015, 43(7): 934–940.
- [17] 石小靖, 张瑞芳, 何松, 等. 玻璃纤维增韧 SiO₂ 气凝胶复合材料的制备及隔热性能[J]. *硅酸盐学报*, 2016, 44(1): 129–135.
SHI Xiaojing, ZHANG Ruifang, HE Song, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2016, 44(1): 129–135.
- [18] LI J, LEI Y, XU D D, et al. Improved mechanical and thermal insulation properties of monolithic attapulgite nanofiber/silica aerogel composites dried at ambient pressure[J]. *J Sol Gel Sci Technol*, 2017, 82(3): 702–711.
- [19] 李晓, 孙伟杰, 周鑫宇, 等. 基于凹凸棒石/植物纤维复合气凝胶的香氛剂缓释性能[J]. *硅酸盐学报*, 2023, 51(1): 187–193.
LI Xiao, SUN Weijie, ZHOU Xinyu, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2023, 51(1): 187–193.
- [20] MEADOR M A B, VIVOD S L, MCCORKLE L, et al. Reinforcing polymer cross-linked aerogels with carbon nanofibers[J]. *J Mater Chem*, 2008, 18(16): 1843–1852.
- [21] BIENER M M, YE J C, BAUMANN T F, et al. Ultra-strong and low-density nanotubular bulk materials with tunable feature sizes[J]. *Adv Mater*, 2014, 26(28): 4808–4813.
- [22] SONG Y X, LI B, YANG S W, et al. Ultralight boron nitride aerogels via template-assisted chemical vapor deposition[J]. *Sci Rep*, 2015, 5: 10337.
- [23] DU A, WANG H Q, ZHOU B, et al. Multifunctional silica nanotube aerogels inspired by polar bear hair for light management and thermal insulation[J]. *Chem Mater*, 2018, 30(19): 6849–6857.
- [24] MEZA L R, DAS S, GREER J R. Strong, lightweight, and recoverable three-dimensional ceramic nanolattices[J]. *Science*, 2014, 345(6202): 1322–1326.
- [25] BAUER J, MEZA L R, SCHAEGLER T A, et al. Nanolattices: An emerging class of mechanical metamaterials[J]. *Adv Mater*, 2017, 29(40): 1701850.
- [26] XU C C, WANG H L, SONG J N, et al. Ultralight and resilient Al₂O₃ nanotube aerogels with low thermal conductivity[J]. *J Am Ceram Soc*, 2018, 101(4): 1677–1683.
- [27] WAKAO N, OTANI S, SMITH J M. Significance of pressure gradients in porous materials: Part I. Diffusion and flow in fine capillaries[J]. *AIChE J*, 1965, 11(3): 435–439.
- [28] HINES A L, MADDOX R N. Mass transfer: fundamentals and applications[M]. Englewood Cliffs, N.J.: Prentice-Hall, 1984: 18–24.
- [29] SADASIVAN S, DUBEY A K, LI Y Z, et al. Alcoholic solvent effect on silica synthesis—NMR and DLS investigation[J]. *J Sol Gel Sci Technol*, 1998, 12(1): 5–14.

Preparation and Properties of Silica Nanotube Aerogels

LI Ning, NIU Ruiwen, HE Zhibing, YI Taimin, LI Jing, ZHANG Shuai, YANG Mengsheng, CHEN Yunjian, KE Bo
(Research Center of Laser Fusion, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, Sichuan, China)

Extended Abstract

Introduction Silica aerogels are highly porous materials with interconnected three-dimensional networks of silica particles, which are typically obtained via removing the liquid in gels under supercritical conditions. Silica aerogels are widely applied in the fields of thermal insulation, adsorption, catalysis, and energy storage due to their ultralow density, large surface area, and unique nanoporous structure. However, silica aerogels are fragile at relatively low stresses due to the existence of rigid skeleton consisting of weak linking of silica particles. The inherent brittleness and poor reliability restrict the application of aerogel materials to a certain extent. In this paper, the preparation and properties of SiO₂ nanotube aerogels (SiO₂-NTA) with a three-dimensional nanotubular network structure were investigated.

Methods For the preparation of carbon aerogels (CA) as sacrificial templates, 3.24 g of resorcinol and 4.4 mL of formaldehyde solution were dissolved in 95.5 mL of deionized water. The solution was stirred for 1 h, and 3.9 mg of sodium carbonate was added. After further stirring for 30 min, the precursor solution was poured into a container, sealed and cured in an oven at 85 °C for 72 h to obtain a resorcinol-formaldehyde wet gel. The gel was washed with ethanol for several times to completely remove the residual solvents. The wet gel was dried using supercritical carbon dioxide to obtain the resorcinol-formaldehyde aerogel, which was subsequently placed in a tubular furnace and carbonized in a nitrogen atmosphere to obtain the CA templates.

SiO₂-NTA were prepared via chemical vapor deposition (CVD) with argon as carrier gas, tetraethoxysilane and aqueous ammonia solution as silicon and oxygen sources, respectively. Firstly, tetraethoxysilane source tank was heated to 60 °C. Then, CA templates were placed in CVD chamber, and was heated to different deposition temperatures (i.e., 100, 150, 200, 250 °C and 300 °C), respectively. C/SiO₂ composite aerogels (CA@SiO₂) were prepared via introducing tetraethoxysilane (5 mL/min) and aqueous ammonia (15 mL/min) into the chamber, and depositing for 20 h at a target pressure. Finally, CA@SiO₂ was calcined in air at 500 °C, and SiO₂-NTA was obtained after removing the templates.

The microstructural features and pore morphology of aerogels were determined by a model SEM4000Pro scanning electron microscope (SEM) and a model TH-F120 transmission electron microscope (TEM). The specific surface area and total pore volume were measured based on Nitrogen adsorption-desorption isotherms in a model V-Sorb X800 N₂ adsorption analyzer. The compressive strength and Young's modulus of SiO₂-NTA specimens were measured by a model UTM-4103 electronic universal testing machine at a crosshead speed of 0.5 mm/min.

Results and discussion SiO₂-NTA prepared by CVD method has a three-dimensional nanotubular network structure. The inner part of the skeleton is hollow, and the average thickness of tube wall ranges from 3 nm to 7 nm. The deposition temperature and pressure have a significant influence on the microstructure as well as density of SiO₂-NTA. The deposition rate and weight gain of aerogels increase gradually, and accompany the skeleton coarsening process as the deposition temperature increases from 100 °C to 250 °C, which inhibits the shrinkage of the SiO₂-NTA after calcination. Silica preferentially deposits on the outside of the template as the deposition temperature further increases to 300 °C, resulting in the blocking of SiO₂-NTA surface. The density of SiO₂-NTA firstly decreases and then increases as the temperature increases, which is strongly dependent on both weight gain and linear shrinkage. Similarly, SiO₂-NTA density ranges from 65 mg/cm³ to 51 mg/cm³ with the increase of pressure. The preparation of SiO₂-NTA based on CVD method is essentially a reaction transport process of multi-component fluids in a porous template. It is thus necessary to balance the mass transfer rate and reaction rate to obtain SiO₂-NTA with a homogeneous microstructure.

Compared with CA, the specific surface area and total pore volume of CA@SiO₂ decrease significantly because of the preferential deposition of silica at defects and junctions of framework. After calcination in air, the feature mesopore is formed via removal of the carbon skeleton, and the specific surface area and total pore volume of SiO₂-NTA can reach 592.717 m²/g and 1.047 cm³/g, respectively. The high pore volume and nanotubular skeletons lead to the low density of SiO₂-NTA. SiO₂-NTA shows relatively excellent mechanical properties. The elastic modulus and the stress at 60% strain of nanotube aerogels are 0.70 MPa and 0.83 MPa, respectively, and the specimens have no obvious fatigue damage after 100 cycles of compression, further indicating that SiO₂-NTA has an outstanding structural reliability in a certain range of strain. In addition, SiO₂-NTA also exhibits an excellent machinability while keeping a low density, compared with conventional silica aerogels, and a thin-walled aerogel specimen with a wall thickness of 200 μm can be obtained via processing.

Conclusions SiO₂-NTA with a three-dimensional nanotubular network structure could be prepared via CVD of silica coating on the skeleton of CA sacrificial templates. The deposition temperature and pressure had a significant influence on the microstructure as well as density of SiO₂-NTA. Within a certain range, the density of SiO₂-NTA reduced as the deposition temperatures and pressure increased because of the decrease of linear shrinkage after calcination. However, as the temperature further increased, silica preferentially deposited on the outside of the template, resulting in the blocking of SiO₂-NTA surface. The preparation of SiO₂-NTA based on CVD method was essentially a reaction transport process of multi-component fluids in porous template. It is necessary to balance the mass transfer rate and reaction rate to obtain SiO₂-NTA with a homogeneous microstructure. The specific surface area and total pore volume of SiO₂-NTA could reach 592.717 m²/g and 1.047 cm³/g, respectively. The high pore volume and nanotubular skeletons led to the low density of SiO₂-NTA. SiO₂-NTA had relatively excellent mechanical properties. The elastic modulus and the stress at 60% strain of nanotube aerogels were 0.70 MPa and 0.83 MPa, respectively, and the specimen could be significantly compressed without obvious brittle fracture. Moreover, SiO₂-NTA had a superior machinability due to its outstanding structural reliability, which could be processed by turning, milling and laser.

Keywords silicon dioxide; nanotube aerogels; mechanical properties; processing properties