

SiO₂/纤维素复合气凝胶的制备及性能研究

单友娜^{1,2} 景治娇¹ 葛雪松¹ 吴琳³ 姜义军^{1*}

(1.中国科学院青岛生物能源与过程研究所,青岛 266000;

2.中国科学院大学,中丹学院,北京 100190;3.青岛职业技术学院,青岛 266000)

摘 要 采用纤维素为原料,氢氧化锂(LiOH)/尿素/水(H₂O)体系为溶剂,硅酸钠(Na₂SiO₃)为硅源,在纤维素凝胶骨架中原位合成纳米二氧化硅(SiO₂),制得 SiO₂/纤维素复合气凝胶,并考察了 SiO₂ 对其结构和性能的影响。结果表明, SiO₂/纤维素复合气凝胶不仅保持了纯纤维素气凝胶的骨架结构,同时 SiO₂ 显著增加了气凝胶的比表面积,改善了力学性能,在 SiO₂ 用量为 47.27% (wt, 质量分数) 条件下, SiO₂/纤维素复合气凝胶的比表面积高达 528m²/g, 压缩模量为 6.18MPa。

关键词 纤维素, 纳米 SiO₂, 复合气凝胶, 比表面积, 力学性能

Preparation of SiO₂/cellulose composite aerogel and exploration of their property

Shan Youna^{1,2} Jing Zhijiao¹ Ge Xuesong¹ Wu Lin³ Jiang Yijun¹

(1.Qingdao Institute of Biomass Energy and Bioprocess Technology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266000; 2.Sino-Danish College, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190; 3.Qingdao Technical College, Qingdao 266000)

Abstract SiO₂/cellulose composite aerogels were prepared by in-situ formation of nano-silica (SiO₂) in cellulose gel matrix using cellulose as the raw material, LiOH/urea/H₂O system as the solvent and Na₂SiO₃ as the precursor. The effect of SiO₂ on the structure and properties of aerogels were studied. The results showed that composite aerogels not only kept the porous structure of pure cellulose aerogel, but also increased the specific surface area of aerogels and improved their mechanical property. When the dose of SiO₂ in composite aerogels was up to 47.27wt%, the specific surface area was up to 528m²/g and the compressive strength was 6.18MPa.

Key words cellulose, nano-SiO₂, composite aerogel, specific surface area, mechanical property

气凝胶是由胶质颗粒或聚合物制备的具有三维网络结构,并由气体填充其中的一种特殊的多孔材料,也被认为是最轻的固体材料之一。1931年,美国 Kistler 首先发现了气凝胶^[1]。气凝胶独特的三维骨架结构及纳米尺寸的孔结构,赋予其独特的性能,如高孔隙率(80%~99.8%)、高比表面积(100~1600m²/g)、超低导热系数、较宽的密度变化范围(0.004~0.500g/cm³)、超低声速、超低折射系数和超低介电常数等^[2]。因此,气凝胶在光学、声学、电学、隔热、催化、医药及航空等领域具有广泛的应用前景^[3-4]。

纤维素是世界上储量丰富、绿色可再生、无毒无

污染和生物相容性好的天然高分子材料^[5],功能化或改性后的纤维素材料在建筑、催化、水污染处理和生物医用等领域具有广阔的应用前景^[6-7]。常用的改性方法是将无机纳米粒子与纤维素复合,使材料既具有纤维素的柔韧性,也具有无机材料的阻燃和高强度等特性^[8-9]。传统二氧化硅(SiO₂)气凝胶具有超低的导热系数,但其网络结构的脆性大大限制了其应用^[10]。作为第三代凝胶材料,纤维素气凝胶在其柔韧性、可降解性等方面优于传统无机气凝胶^[11-12]。本研究以氢氧化锂(LiOH)/尿素体系为溶剂溶解棉浆,经乙醇凝固再生制备纤维素水凝胶;然后采用价格低廉的硅酸钠(Na₂SiO₃)为硅源,在

基金项目:山东省杰出青年基金(JQ201305)

作者简介:单友娜(1990-),女,在读硕士研究生,研究方向为纤维素基复合材料。

联系人:姜义军(1979-),男,博士,研究员,研究领域为绿色低碳材料。

纤维素凝胶骨架中原位合成纳米 SiO₂;最后经超临界二氧化碳(CO₂)干燥后制得 SiO₂/纤维素复合气凝胶。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

棉浆(平均分子量 1.08×10^5 g/mol),湖北化纤厂;LiOH、尿素、Na₂SiO₃、盐酸(HCl),均为试剂级,国药集团化学试剂有限公司;乙醇(分析纯),阿拉丁化学试剂有限公司。

机械搅拌器(MICROSTAR 7.5 型),德国艾卡公司;高速离心机(CR22G II 型)、冷场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, S-4800 型)、能谱仪(EDS, TM3000 型),日本日立公司;X-射线衍射仪(XRD, D8 AVANCE 型),德国布鲁克公司;傅里叶变换红外分析光谱仪(FT-IR, Nicolet 6700 型),美国赛默飞世尔科技公司;物理吸附仪(ASAP2020 型),美国麦克默瑞提克公司;万能电子拉力机(CMT6503 型),美特斯工业系统(中国)有限公司;临界点干燥仪(SAMDRI-PVT-3D 型),美国 Tousimis 公司。

1.2 SiO₂/纤维素复合气凝胶的制备

称取一定量的棉浆溶于-12℃预冷的质量配合比为 4.6:15.0:80.4 的 LiOH:尿素:水体系中,采用机械搅拌器(MICROSTAR 7.5 型,德国艾卡公司)搅拌 2min,得到均匀的纤维素溶液,然后采用高速离心机(CR22G II 型,日本日立公司)在 4℃, 9000r/min 离心 10min 除去其中的气泡与不溶的杂质,将离心后的纤维素溶液浇注于圆柱形模具中,置于 95%的乙醇溶液中再生 2d,得到纤维素凝胶,多次水洗除掉多余的盐,将制备的纤维素凝胶浸泡于一定量的 Na₂SiO₃ 溶液中 10h,使 Na₂SiO₃ 充分进入纤维素凝胶骨架中,然后浸入 HCl 溶液中 4h,使之在纤维素凝胶中原位合成 SiO₂,多次水洗除掉盐和未反应的 HCl,乙醇反复置换复合凝胶中的水,最后采用超临界点干燥仪(SAMDRI-PVT-3D 型,美国 Tousimis 公司)干燥后,即制得 SiO₂/纤维素复合气凝胶。

1.3 样品测试

采用冷场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, Hitachi S-4800 型,日本日立公司)观测样品的表面形貌。采用能谱仪(EDS, TM3000 型,日本日立公司)分析样品的元素组成。采用 X-射线衍射仪(XRD, D8 Advance 型,德国布鲁克公司)对样品进行衍生物生成测试。采用傅里叶变换红外分析光谱

仪(FT-IR, Nicolet 6700 型,美国赛默飞世尔科技公司)对样品进行吸光度测试。物理吸附仪(ASAP 2020 型,美国麦克默瑞提克公司)对样品进行孔结构分析。万能电子拉力机[CMT6503 型,美特斯工业系统(中国)有限公司]对样品进行力学性能测试。

2 结果与讨论

2.1 FE-SEM 分析

SiO₂/纤维素复合气凝胶的 FE-SEM 图见图 1。从图可以看出,气凝胶中再生纤维素缠结一起,通过纤维素分子间或分子内氢键作用形成具有三维网络结构的开孔材料,纳米 SiO₂ 紧密附着在纤维素纤维上或填充于复合气凝胶孔中;气凝胶中,纤维素纤维直径约 20nm, SiO₂ 直径 50~100nm。

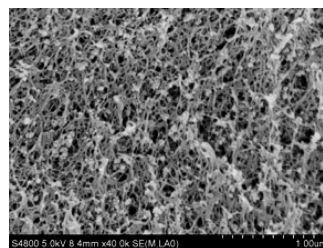


图1 SiO₂/纤维素复合气凝胶的 FE-SEM 图

2.2 EDS 分析

SiO₂/纤维素复合气凝胶的 EDS 谱图见图 2。从图可以看出,制得的 SiO₂/纤维素复合气凝胶中有 C、O、Si 元素,证明了在复合气凝胶中 SiO₂ 的存在。

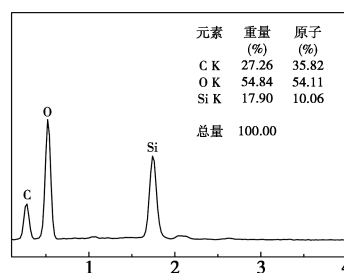


图2 SiO₂/纤维素复合气凝胶的 EDS 谱图

2.3 XRD 分析

不同 SiO₂ 用量的 SiO₂/纤维素复合气凝胶的 XRD 谱图见图 3。从图可以看出,原生纤维素经碱溶液溶解再生形成的纤维素转变为纤维素 II 型,并且没有其他纤维素衍生物生成^[13];复合气凝胶在 $2\theta=22^\circ$ 处出现明显的衍射峰,且随着气凝胶中 SiO₂ 含量的增多,纤维素 II 型衍射峰逐渐被宽化的 SiO₂ 峰覆盖,这与 SiO₂ 气凝胶以无定型态存在相符^[12];除了纤维素 II 型和 SiO₂ 的衍射峰,谱图中并没有其

他衍射峰出现,表明在复合过程中并没有其他新相生成。

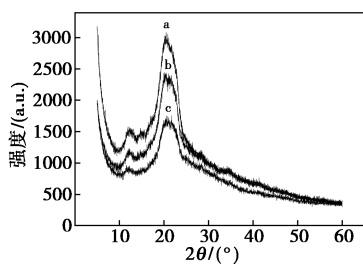


图 3 不同 SiO_2 用量的 SiO_2 /纤维素复合气凝胶的

XRD 谱图

[SiO_2 用量(wt,质量分数):a:0%;b:2.4%;c:9.0%]

2.4 FT-IR 分析

纯纤维素气凝胶(a)和 SiO_2 /纤维素复合气凝胶(b)的 FT-IR 谱图见图 4。从图可以看出, 1061cm^{-1} 和 1027cm^{-1} 处是纤维素中 C—O 键的反对称伸缩振动;复合之后的 SiO_2 /纤维素复合气凝胶,在 1061cm^{-1} 处有一个 Si—O 的强吸收峰,由于 C—O 键的摩尔消光系数比 Si—O 键的摩尔消光系数小 4~5 个数量级^[14],导致 C—O 的伸缩振动峰被 Si—O 键的伸缩振动峰覆盖;同时,C—O—Si 键的吸收峰也在此处被覆盖, 963cm^{-1} 处的弱吸收峰是 Si—OH 结构中 Si—O 的伸缩振动峰, SiO_2 /纤维素复合气凝胶在 800cm^{-1} 处有一个弱的吸收峰,此峰为 Si—O—Si 的对称伸缩振动。

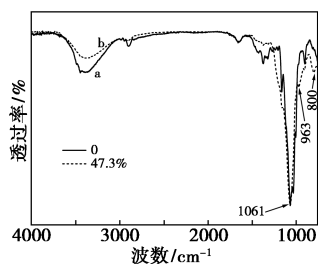


图 4 纯纤维素气凝胶(a)和 SiO_2 /纤维素复合气凝胶(b)的 FT-IR 谱图

2.5 孔结构分析

不同 SiO_2 用量的 SiO_2 /纤维素复合气凝胶的孔结构数据见表 1。从表 1 可知,随着 SiO_2 用量增加, SiO_2 /纤维素复合气凝胶的比表面积明显增大,孔隙率和孔径明显减小, SiO_2 用量为 47.27% 条件下(见样品 1),制得的 SiO_2 /纤维素复合气凝胶的比表面积达到 $528\text{m}^2/\text{g}$,孔隙率为 90.1%,孔径为 14nm,这是由填充于孔隙或附着在纤维上的纳米 SiO_2 引起的。因此,通过调节复合气凝胶中 SiO_2 的用量,可实现对气凝胶比表面积和孔径的调控。

表 1 不同 SiO_2 用量的 SiO_2 /纤维素复合气凝胶的孔结构数据

样品 编号	SiO_2 用量①/%	密度/ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	比表面积/ ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	孔隙率/ %	孔体积/ ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	孔径/ nm
1	0.00	0.107	319	93.0	4.0	29
2	2.42	0.109	324	93.0	1.4	18
3	47.27	0.203	528	90.1	1.7	14

注:①用量%为 wt,质量分数,下同。

2.6 力学性能分析

不同 SiO_2 用量的 SiO_2 /纤维素复合气凝胶的力学性能曲线见图 5。从图可以看出,随着 SiO_2 用量增加, SiO_2 /纤维素复合气凝胶的压缩强度和压缩模量呈先增加后减小的趋势,这是 SiO_2 能够增强纤维素骨架,共同抵抗外力,进而增加了复合气凝胶抵抗外力的能力;在 SiO_2 用量为 47.27% 条件下, SiO_2 /纤维素复合气凝胶的 50% 应变的压缩强度最大达到 3.47MPa,压缩模量达到 6.18MPa,然而当 SiO_2 用量继续增加,更多的 SiO_2 会在凝胶骨架中形成团聚颗粒,受到压力时容易产生应力应变集中,从而导致力学性能下降^[15-16]。

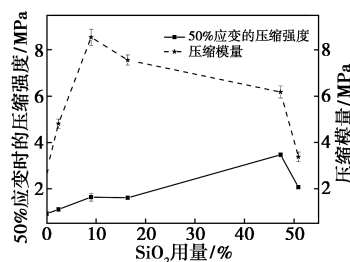


图 5 不同 SiO_2 用量的 SiO_2 /纤维素复合气凝胶的力学性能曲线图

3 结论

以棉纤维素为模板、价格低廉无毒的 Na_2SiO_3 为硅源,采用溶胶-凝胶法成功制得 SiO_2 /纤维素复合气凝胶。随着复合气凝胶内纳米 SiO_2 用量的增加, SiO_2 /纤维素复合气凝胶的比表面积显著增加,压缩强度和压缩模量先增大后减小态势,在 SiO_2 用量为 47.27% 条件下,制得的 SiO_2 /纤维素复合气凝胶的比表面积高达 $528\text{m}^2/\text{g}$,压缩模量为 6.18MPa,在建筑保温、防火和生物降解等领域具有广阔的应用前景。

参考文献

- [1] Kistler S S.Coherent expanded aerogels and jellies[J].Nature, 1931,36(1):52-64.

(下转第 255 页)