

SiC 微/纳米纤维毡增强 SiO₂ 气凝胶复合材料的制备和表征

Preparation and Characterization of Silicon Carbide
Micro/Nano Fibrous Mat Reinforced
Silica Aerogel Composites

余煜玺, 马 锐

(厦门大学 材料学院 材料科学与工程系 福建省特种先进
材料重点实验室, 福建 厦门 361005)

YU Yu-xi, MA Rui

(Fujian Key Laboratory of Advanced Materials, Department of Materials
Science and Engineering, College of Materials, Xiamen University,
Xiamen 361005, Fujian, China)

摘要: 以聚碳硅烷为先驱体进行静电纺丝, 制备 PCS 微/纳米纤维毡, 通过交联和高温热处理工艺得到柔性无定型 SiC 微/纳米纤维毡, 然后以纤维毡作为增强体, 结合溶胶-凝胶和超临界干燥技术, 制备 SiC 微/纳米纤维毡增强 SiO₂ 气凝胶复合材料(SiC/SiO₂)。结果表明: 制备的 SiC 纤维毡平均直径为 1.7 μm, 横向抗拉强度为 0.6 MPa, 伸长率为 6.0%。SiC 微/纳米纤维毡与 SiO₂ 气凝胶基体具有较好的相容性, SiC/SiO₂ 气凝胶复合材料疏水角为 132°, 比表面积为 241.8 m²/g, 平均孔径为 12.0 nm, SiC 微/纳米纤维毡在增强气凝胶韧性的同时保持了其良好的耐温性和疏水性能。

关键词: SiC 微/纳米纤维毡; SiO₂ 气凝胶; 静电纺丝

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2017.001493

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2018)11-0045-06

Abstract: Flexible and amorphous silicon carbide micro/nano fibrous mats were prepared by electrospinning technology with polycarbosilane (PCS) as the precursor to prepare PCS micro/nano fibrous mats and followed by cross-linking and high temperature heat treatment process. The silicon carbide micro/nano fibrous mats reinforced silica aerogel composites (silicon carbide/silica aerogel) were prepared by using the SiC as the reinforcing material, and combining the sol-gel and super-critical drying technology. The results show that the average diameter of SiC fiber mats is about 1.7 μm, the transverse tensile strength is 0.6 MPa, and elongation is 6.0%. SiC micro/nano fibrous mat and SiO₂ aerogel matrix have better compatibility, the hydrophobic angle of SiC/SiO₂ aerogel composites is 132°, specific surface area is 241.8 m²/g and the mean pore diameter is 12.0 nm. SiC micro/nano fibrous mats strengthen the toughness of aerogel while maintaining its good thermal insulation and hydrophobic properties.

Key words: silicon carbide micro/nano fibrous mat; silica aerogel; electrospinning

SiO₂ 气凝胶是一种由纳米级粒子聚集并且以空气为分散介质的非晶型固态材料^[1], 具有高孔隙率、高比表面积、低密度、低折射率、高可见光透过率、低热导率、低介电常数等优异性能。自从 1931 年首次被 Kistler^[2] 制备出来后, 就陆续被广泛应用在保温绝热、防火阻燃、隔音、光学、电学等方面^[3-5], 但其脆性大、力学性能差、高温红外透过率较高, 因此应用受到限制^[6]。

为了提高 SiO₂ 气凝胶材料的强度, 研究主要包括两方面, 一方面是优化气凝胶自身的内部结构。Rao 等^[7] 使用化学试剂控制干燥过程, 从而获得性能较好的 SiO₂ 气凝胶。另一方面是利用增强材料制备复合气凝胶。Woignier 等^[8] 通过在凝胶过程前添加 SiO₂ 纳米颗粒得到增强复合气凝胶。Frank 等^[9] 用面密度为 0.1 kg/m² 的网络玻璃纤维作为增强体, 制备纤维增

强的 SiO₂ 气凝胶复合材料,使其具有一定的可弯曲性和可压缩性。高庆福等^[10]利用陶瓷纤维作为增强相制备的陶瓷纤维增强 SiO₂ 气凝胶在力学性能上有了显著的提高。通常使用微米级的玻璃纤维(直径 5~30μm)增强气凝胶,但玻璃纤维直径较大,纤维与气凝胶结合的界面易产生开裂,影响复合效果和气凝胶的性能^[11-14]。

静电纺丝制备的连续 SiC 微/纳米纤维直径小、比表面积大、孔隙率高且连通性好,与金属、陶瓷和树脂基体的相容性好,是一种理想的复合材料增强体^[15],因此在制备高性能金属基、陶瓷基和树脂基^[16]复合材料领域有着巨大的潜力。SiC 微/纳米纤维具有连续、柔软、浸渍速度快等特点,可用于特殊滤料,其中 SiC 晶须、纳米线等纳米 SiC 短纤材料在制备高性能复合材料方面已得到了广泛的应用,成为用于增韧复合材料中研究较多的一种增强材料^[17-19],同时 SiC 材料还具有红外遮蔽作用,是降低热导率的良好添加剂^[20]。

本工作采用静电纺丝法并经高温热处理制备的 SiC 微/纳米纤维毡作为增强体,采用溶胶-凝胶工艺和超临界干燥制备 SiC 微/纳米纤维毡增强 SiO₂ 气凝胶复合材料,分别对 SiC 微/纳米纤维毡和 SiC/SiO₂ 气凝胶复合材料进行一系列的形貌结构表征,同时研究 SiC 纤维毡增强体对气凝胶疏水性及介孔特性的影响。

1 实验材料与方法

1.1 原料

聚碳硅烷(PCS),数均分子量 1500g/mol,厦门纳美特新材料科技有限公司;N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、

四氢呋喃(THF)、二甲苯(C₈H₁₀):分析纯,西陇化工;正硅酸乙酯(TEOS)、盐酸(HCl)、氨水(NH₃·H₂O)、无水乙醇(EtOH):分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 SiC 微/纳米纤维毡的制备

以聚碳硅烷为溶质,20%(质量分数,下同)DMF,20%THF 和 60% C₈H₁₀ 为溶剂,制得 0.9g/mL 的 PCS 溶液进行静电纺丝。将 PCS 溶液吸入 8# 金属针头、容积为 5mL 的玻璃注射器中,并将注射器置于注射泵上,以控制流量。喷丝头与接收板之间的距离为 10cm,溶液流速为 2.0mL/h,调节极板间的电压为 20kV,铝板接收纤维,在室温条件下进行静电纺丝。然后将得到的 PCS 微/纳米纤维毡经氧化交联(200℃,2h)、高温热处理(1200℃,N₂),从而得到 SiC 微/纳米纤维毡。

1.3 SiC/SiO₂ 气凝胶复合材料的制备

将正硅酸乙酯、乙醇和去离子水按摩尔比 1:8:3 混合于搅拌釜中,滴加一定量的盐酸,调节体系的 pH 至酸性,水解;再滴加氨水,调节体系的 pH 至中性,得到硅溶胶。将 SiC 微/纳米纤维毡浸渍在硅溶胶中,待溶胶凝胶后,再将其用乙醇浸泡,最后在超临界釜中进行超临界干燥,得到 SiC/SiO₂ 气凝胶复合材料。SiC/SiO₂ 气凝胶复合材料的具体制备流程如图 1 所示。

1.4 表征

用 LEO 1530 扫描电子显微镜(SEM)观察纤维的微观形貌;用 Sun 2500 万能材料试验机对 SiC 微/纳米纤维毡的横向和纵向拉伸性能进行测试,测试标准为 ISO 9073-4-1997,试样规格(75±1)mm×(150±2)mm,拉伸速率 100mm/min;用 Panalytical X'Pert

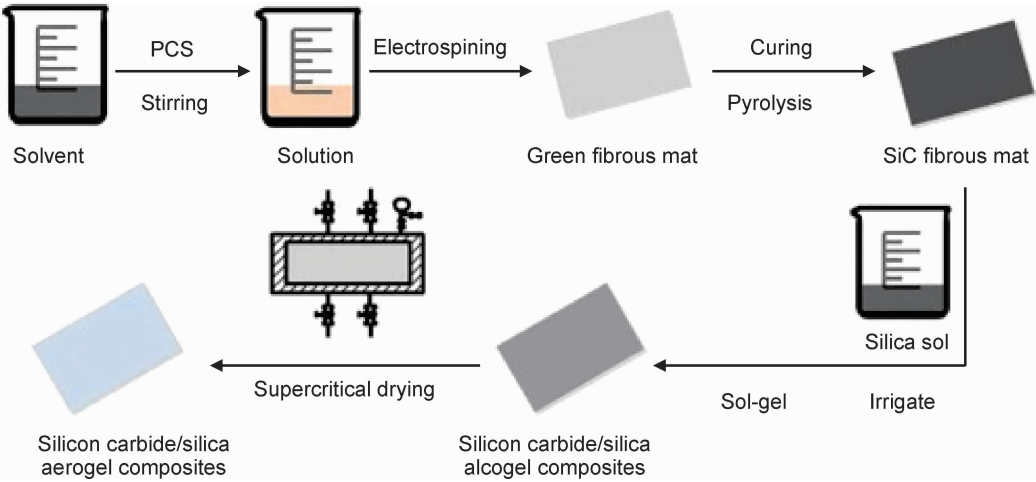


图 1 SiC/SiO₂ 气凝胶复合材料的制备流程

Fig. 1 Preparation flow chat of SiC/SiO₂ aerogel composites

Pro 对纤维毡进行 X 射线衍射 (XRD) 分析, 射线源为 CuK_{α1}, 波长 $\lambda = 0.15406\text{nm}$, 扫描步长 0.02° ; 用 JC2000A 接触角测试仪进行疏水性能表征; 用 Tristar II 3020 全自动比表面及孔隙分析仪测试 SiO₂ 气凝胶及 SiC 微/纳米纤维毡增强 SiO₂ 气凝胶复合材料的比表面积及孔径分布。

2 结果与分析

2.1 SiC 微/纳米纤维毡的表征与分析

图 2 所示为 SiC 微/纳米纤维毡的光学照片和微

观形貌图。从图 2(a)可以看出, SiC 微/纳米纤维毡呈白色, 表面光滑、细腻且平整, 可以从基底上大面积的揭起, 具有一定的柔性和韧性, 可作为 SiC 气凝胶增强体。从图 2(b)可以看出, SiC 微/纳米纤维毡呈现三维网状结构, 纤维有良好的单根分散性和较大长径比, 属于典型的静电纺丝长纤维。从图 2(b)右上角的高倍放大图可以看出, 纤维表面光滑且直径伸长, 无棒状短纤和念珠状颗粒。SiC 微/纳米纤维的直径及其分布采用统计学的方法进行统计, 结果如图 2(c)所示, SiC 纤维平均直径为 $1.7\mu\text{m}$, 直径分布主要集中在 $1\sim 2.6\mu\text{m}$ 。

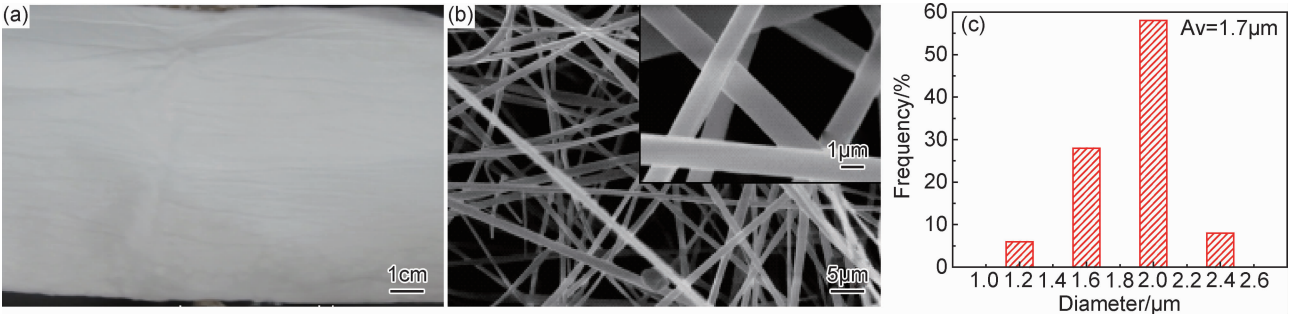


图 2 SiC 微/纳米纤维毡的光学照片(a), SEM 图像(b) 和直径分布图(c)
Fig. 2 Optical image (a), SEM image (b) and diameter distribution histogram (c) of SiC micro/nano fibrous mat

图 3 所示为 PCS 和 SiC 微/纳米纤维毡的 XRD 图谱。结合先驱体 PCS 粉末 XRD 图谱进行分析。从图 3 可以看出 PCS 作为一种非晶态有机硅树脂, 不存在衍射峰。从经过 1200°C 热处理后所得 SiC 微/纳米纤维毡的 XRD 图谱中可以看出, 在 $35^\circ, 61^\circ$ 和 72° 处虽与 $\beta\text{-SiC}$ 相的 (111), (220) 和 (311) 晶面对应, 但其衍射峰较弱且衍射峰宽化, 表明 SiC 纤维的结晶性较差, 得到的 SiC 微/纳米纤维毡为无定型结构。

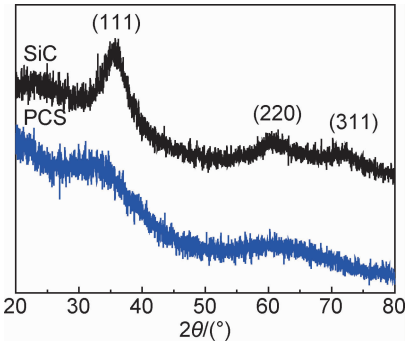


图 3 PCS 和 SiC 微/纳米纤维毡的 XRD 图谱
Fig. 3 XRD patterns of PCS and SiC micro/nano fibrous mats

图 4 所示为 SiC 微/纳米纤维毡的力学性能拉伸曲线。为进一步说明 SiC 微纳米纤维毡的柔韧性, 对

SiC 微/纳米纤维毡试样进行纵向和横向拉伸。由图 4 (a)可以看出, SiC 微/纳米纤维毡的纵向极限抗拉强度为 0.6MPa , 伸长率达到 6.0% , 而由图 4(b)看出其横向抗拉强度为 0.14MPa , 伸长率达到 13.0% , 出现如此大差异的主要原因是采用了滚筒来收集层层堆积、未经编织的 SiC 微/纳米纤维, 在滚筒转动方向(纵向)和垂直滚筒转动方向(横向)上, 纤维毡的抗拉强度和伸长率之间存在差异: 在滚筒转动方向上, 纤维在牵引力作用下, 相互之间缠结更加紧密, 从而导致纤维毡的纵向抗拉强度高于横向抗拉强度, 而纵向伸长率低于横向伸长率。从二者的拉伸曲线形状和断裂试样断口分析, 纤维布试样的断裂并非脆性断裂, 试样在拉力的作用下, 相互缠结的纤维被抽出, 图中所表现出的最大载荷为纤维之间的最大相互作用力, 表明了 SiC 纤维毡具有较好的柔性和一定的韧性。

2.2 SiC/SiO₂ 气凝胶复合材料的表征与分析

图 5 所示为 SiC 微/纳米纤维毡增强 SiO₂ 气凝胶复合材料的形貌图。SiC 微/纳米纤维毡复合 SiO₂ 溶胶后, 经凝胶和超临界干燥, 所得 SiC 微/纳米纤维增强 SiO₂ 气凝胶复合材料 (SiC/SiO₂ 复合材料) 实物如图 5(a)所示, 从复合材料的外观上可以看出, SiC 微/纳米纤维很好地被 SiO₂ 气凝胶包覆。从图 5(b)所示的

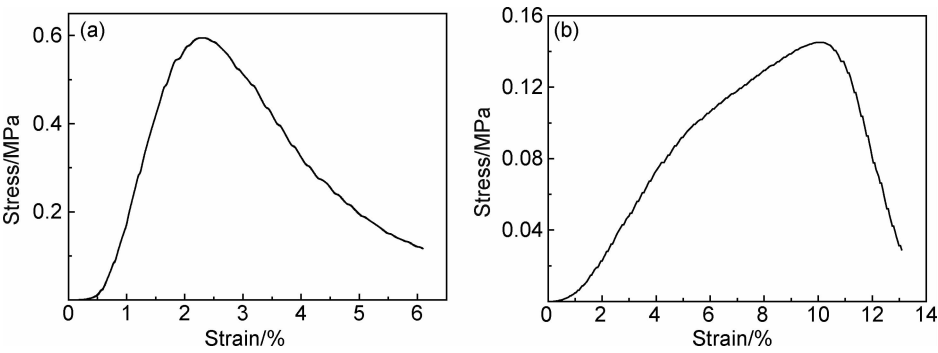


图 4 SiC 微/纳米纤维毡的纵向(a)和横向(b)拉伸曲线

Fig. 4 Tensile curves of SiC micro/nano fibrous mats lengthways (a) and transverse(b)

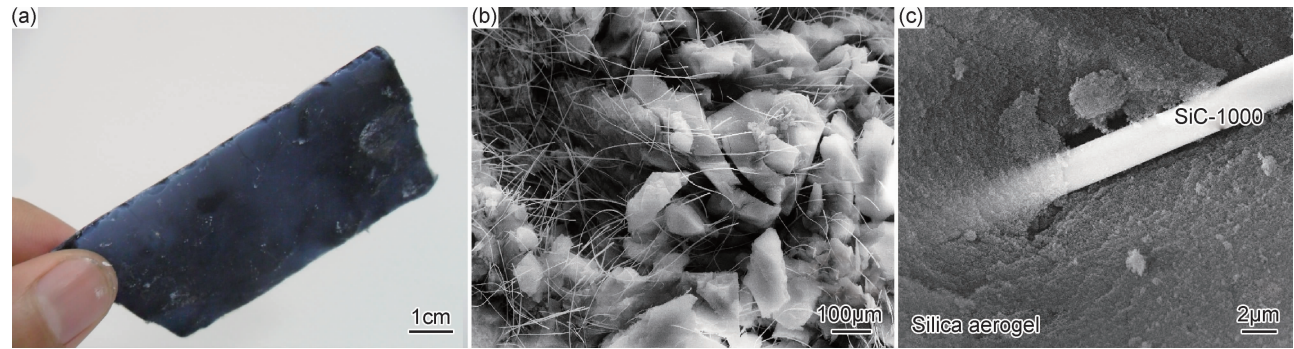


图 5 SiC 微/纳米纤维毡增强 SiO₂ 气凝胶复合材料的实物图(a),截面 SEM 图(b)和界面 SEM 图(c)

Fig. 5 Optical image (a), SEM image of cross section (b) and SEM image of interface (c) of SiC micro/nano fibrous mats reinforced SiO₂ aerogel composite materials

SiC/SiO₂ 复合材料截面的 SEM 图可以观察到,包埋在 SiO₂ 气凝胶颗粒或块体中的 SiC 微/纳米纤维未与基体发生反应,因此相对于脆性较大的纯 SiO₂ 气凝胶来说, SiC 微/纳米纤维毡可以起到很好的增强增韧作用。从图 5(c)所示的 SiC/SiO₂ 复合材料界面处的 SEM 图可以看出, SiC 微/纳米纤维与 SiO₂ 气凝胶具有较好的相容性,从而使其结合面紧密,说明 SiC 微/纳米纤维毡的增韧效果明显。从复合材料形貌反映出的复合效果可知,由于 SiC 纤维之间被 SiO₂ 气凝胶隔离,降低了“热桥”效应,因此 SiC 微/纳米纤维毡增强

SiO₂ 气凝胶复合材料具有较好的隔热性能和力学性能。

图 6 所示为水滴在复合材料表面的实物图和接触角测试结果。从图 6(a)可看出水滴圆润且对 SiC/SiO₂ 气凝胶复合材料无润湿的迹象,从图 6(b)的水滴接触角测定结果表明,水滴与复合材料的接触角为 132°,表明复合材料具有良好的疏水性,属于疏水型复合材料。

图 7 所示为纯 SiO₂ 气凝胶和 SiC/SiO₂ 气凝胶复合材料的 N₂ 吸附-脱附等温曲线和孔径分布。其中,

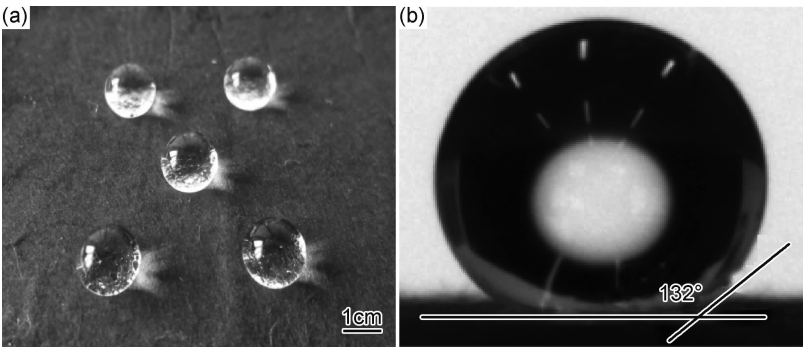


图 6 水滴接触 SiC/SiO₂ 气凝胶复合材料实物图(a)和接触角(b)

Fig. 6 Optical image (a) and contact angle (b) of water droplets on the SiC/SiO₂ aerogel composite materials

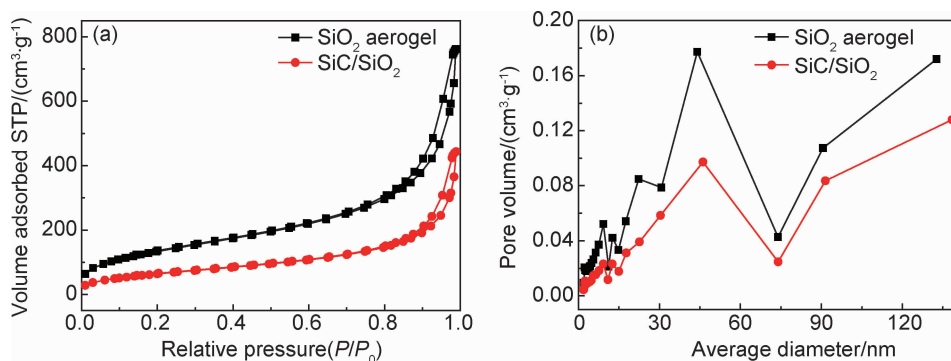


图 7 纯 SiO₂ 气凝胶和 SiC/SiO₂ 气凝胶复合材料的 N₂ 吸附-脱附等温曲线(a)和孔径分布(b)

Fig. 7 N₂ absorption-desorption isothermals (a) and pore sizes distribution curves (b) of SiO₂ aerogel and SiC/SiO₂ aerogel composite materials

图 7(a)为 SiO₂ 气凝胶和 SiC/SiO₂ 气凝胶复合材料的 N₂ 吸附-脱附曲线。从图中可观察到两种材料的等温吸附-脱附曲线形状相似:曲线的前半段上升缓慢,呈向上凸的形状,拐点之前材料发生单分子吸附并于拐点(0.2)处达到饱和吸附量,后半段随着相对压力的增大,曲线急剧向上翘曲,此时发生多分子层吸附。当 P/P_0 接近 1 时,向上翘曲且呈现出不饱和状态,说明此时孔径范围由小到大,且存在部分大孔,这类吸附-脱附等温线属于第二类吸附等温线。纯 SiO₂ 气凝胶的比表面积为 498.3 m²/g, SiC/SiO₂ 气凝胶复合材料的比表面积为 241.8 m²/g。因此可以得出,由于 SiC 微/纳米纤维填充在气凝胶的孔隙内,使得复合后的孔隙率下降,但由等温吸附曲线的相似性可看出 SiC 微/纳米纤维的复合并未大程度改变气凝胶内部孔结构。

图 7(b)为纯 SiO₂ 气凝胶和 SiC/SiO₂ 气凝胶复合材料的孔径分布。可以看出,纯 SiO₂ 气凝胶和 SiC/SiO₂ 复合材料的孔径分布曲线形状相似,孔径主要分布在 20~70 nm,但 SiC 微/纳米纤维毡的存在,降低了气凝胶的孔体积。由测试报告分析可知,纯 SiO₂ 气凝胶的平均孔径为 10.4 nm, SiC/SiO₂ 复合材料的平均孔径为 12.0 nm,表明 SiC 微/纳米纤维的存在,一定程度上导致了气凝胶中大孔量的增加,从而使平均孔径增大。

3 结论

(1)以 PCS 为先驱体,采用静电纺丝技术制备 PCS 微/纳米纤维,并经交联和高温热处理后成功制得 SiC 微/纳米纤维毡,其平均纤维直径为 1.7 μm。结合溶胶-凝胶技术制备 SiO₂ 气凝胶,并用所得的细直径 SiC 微/纳米纤维毡作为增强体,成功制备出同时具有良好柔性和疏水性的 SiC/SiO₂ 气凝胶复合材料。

(2)SiC 微/纳米纤维的加入,使 SiC/SiO₂ 气凝胶

复合材料的平均孔径由 10.4 nm 提高到 12.0 nm,且由吸附等温线可得知 SiC 微/纳米纤维毡的复合并未很大程度改变气凝胶的结构,从而可以在保证 SiO₂ 气凝胶隔热性能的基础上,提高 SiO₂ 气凝胶材料的强度和耐高温性能,同时也拓宽了静电纺丝法制备柔性 SiC 微/纳米纤维的应用领域。

参考文献

- [1] SCHAEFER D W, KEEFER K D. Structure of random porous materials: silica aerogel [J]. *Physical Review Letters*, 1986, 56 (20): 2199-2202.
- [2] KISTLER S S. Coherent expanded aerogels and jellies [J]. *Nature*, 1931, 127: 741.
- [3] HRUBESH L W. Aerogel applications [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1998, 225: 335-342.
- [4] 余煜玺, 吴晓云, 伞海生. 常压干燥制备疏水性 SiO₂-玻璃纤维复合气凝胶及表征 [J]. *材料工程*, 2015, 43 (8): 31-36.
YU Y X, WU X Y, SAN H S. Preparation and characterization of hydrophobic SiO₂-glass fibers aerogels *via* ambient pressure drying [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2015, 43 (8): 31-36.
- [5] GURAV J L, JUNG I K, PARK H H, et al. Silica aerogel: synthesis and applications [J]. *Journal of Nanomaterials*, 2010 (24): 23.
- [6] WEI G, LIU Y, ZHANG X, et al. Thermal conductivities study on silica aerogel and its composite insulation materials [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2011, 54 (11): 2355-2366.
- [7] RAO A P, RAO A V, BANGI U K H. Low thermal conductive, transparent and hydrophobic ambient pressure dried silica aerogels with various preparation conditions using sodium silicate solutions [J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2008, 47 (1): 85-94.
- [8] WOIGNIER T, PRIMERA J, ALAOUI A H, et al. Mechanical behaviour of nano composite aerogels [J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2011, 58 (2): 385-393.
- [9] FRANK D, THONNESSEN F, ZIMMERMANN A. Fiber web/aerogel composite material comprising bicomponent fibers, pro-

- duction thereof and use thereof: US 5786059[P]. 1998-07-28.
- [10] 高庆福, 冯坚, 张长瑞, 等. 陶瓷纤维增强氧化硅气凝胶隔热复合材料的力学性能[J]. 硅酸盐学报, 2009, 37(1): 1-5.
GAO Q F, FENG J, ZHANG C R, et al. Mechanical properties of ceramic fiber-reinforced silica aerogel insulation composites [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2009, 37(1): 1-5.
- [11] SHI X, ZHANG S C, CHEN Y F, et al. Effects of infrared scattering powders on the thermal properties of porous SiO₂ insulation material [J]. Key Engineering Materials, 2010, 434: 689-692.
- [12] 余煜玺, 朱孟伟. 高球形度、高比表面积 SiO₂/TiO₂ 气凝胶小球的制备和表征[J]. 材料工程, 2017, 45(2): 7-11.
YU Y X, ZHU M W. Preparation and characterization of highly spherical silica-titania aerogel beads with high surface area [J]. Journal of Materials Engineering, 2017, 45(2): 7-11.
- [13] 林本兰, 崔升, 沈晓冬, 等. 六钛酸钾晶须掺杂改性气凝胶的结构和性能[J]. 南京工业大学学报(自然科学版), 2012, 34(1): 20-23.
LIN B L, CUI S, SHEN X D, et al. Microstructure and properties of PTW-doped SiO₂ aerogels [J]. Journal of Nanjing University of Technology (Natural Science Edition), 2012, 34(1): 20-23.
- [14] 刘洪丽, 邓青沂, 褚鹏. 超临界干燥制备 PSNB 气凝胶及其超疏水性能研究[J]. 材料工程, 2018, 46(2): 22-26.
LIU H L, DENG Q Y, CHU P. Preparation and hydrophobic properties of polyborosilazane aerogels *via* CO₂ supercritical drying [J]. Journal of Materials Engineering, 2018, 46(2): 22-26.
- [15] YU Y X, CHEN Y, AN L. Flexible hydrophobic and lipophilic aluminum-doped silicon carbide fibrous mats synthesized by electrospinning polyaluminocarbosilane [J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2014, 11(4): 699-705.
- [16] 韩乃红, 杨杰, 刘瑞祥, 等. 红外遮蔽剂在耐高温高性能隔热材料中的应用[J]. 现代技术陶瓷, 2013, 34(3): 7-10.
HAN N H, YANG J, LIU R X, et al. Application of infrared screening agent in high temperature and high performance thermal insulation materials [J]. Advanced Ceramics, 2013, 34(3): 7-10.
- [17] MUSA C, ORRÙ R, SCITI D, et al. Synthesis, consolidation and characterization of monolithic and SiC whiskers reinforced HfB₂ ceramics [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2013, 33(3): 603-614.
- [18] YANG W, ARAKI H, TANG C, et al. Single-crystal SiC nanowires with a thin carbon coating for stronger and tougher ceramic composites [J]. Advanced Materials, 2005, 17(12): 1519-1523.
- [19] FU Q, GU C, LI H, et al. Microstructure and mechanical properties of SiC nanowires reinforced hydroxyapatite coating on carbon/carbon composites [J]. Materials Science and Engineering: A, 2013, 563: 133-137.
- [20] ZEKENTES K, ROGDAKIS K. SiC nanowires: material and devices [J]. Journal Physics D: Applied Physics, 2011, 44: 1-17.
-
- 基金项目:**国家自然科学基金(51675452);国防预研基金(6140923020301);反应堆燃料及材料重点实验室基金(6142A060403)
- 收稿日期:**2017-12-05;**修订日期:**2018-05-10
- 通讯作者:**余煜玺(1974—),男,博士,教授,博士生导师,从事先驱体陶瓷和器件的设计与制备、极端环境应用的新材料与器件和气凝胶材料,联系地址:福建省厦门市厦门大学材料科学与工程系(361005),E-mail:yu_heart@xmu.edu.cn

(本文责编:杨 雪)