



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114349537 A

(43) 申请公布日 2022.04.15

(21) 申请号 202210087367.6

(22) 申请日 2022.01.25

(71) 申请人 西安交通大学

地址 710049 陕西省西安市咸宁西路28号

(72) 发明人 王红洁 卢德 庄磊 牛敏 苏磊
彭康

(74) 专利代理机构 西安通大专利代理有限责任
公司 61200

代理人 范巍

(51) Int. Cl.

C04B 41/85 (2006.01)

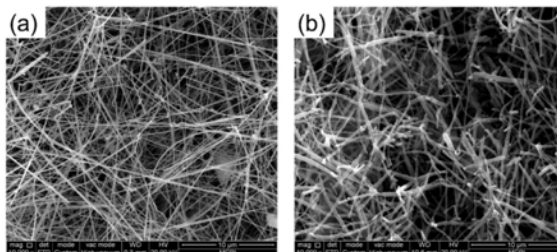
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54) 发明名称

一种超弹性气凝胶及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种超弹性气凝胶及其制备方法,属于气凝胶材料制备技术领域,所述超弹性气凝胶以SiC纳米线气凝胶或Si₃N₄纳米带气凝胶为原料,通过化学气相沉积(CVD)的方式,在SiC纳米线或Si₃N₄纳米带表面沉积一层约60~140nm厚的热解碳层,将纳米线或纳米带“焊接”起来,纳米线或纳米带之间的热解碳节点固定不可转动。所得到的超弹性气凝胶能够从高达80%的压缩应变下实现完全回复,且有着优异的压缩抗疲劳性能,在航空航天和民用高性能阻尼、传感器等领域有着广泛的应用前景。



1. 一种超弹性气凝胶,其特征在于,由纳米线气凝胶或纳米带气凝胶相互粘结构成多孔三维连续网络,且在所述纳米线气凝胶或纳米带气凝胶表面沉积有热解碳层,使相互接触的纳米线气凝胶或纳米带气凝胶之间形成固定不可转动的热解碳结点。

2. 根据权利要求1所述的超弹性气凝胶,其特征在于,该超弹性气凝胶的体积密度为 $10\text{mg}/\text{cm}^3\sim 100\text{mg}/\text{cm}^3$,在压缩应变为80%时对应的应力为 $0.05\sim 1.22\text{MPa}$,且在压缩应变高达80%时,载荷去除后能够完全回复至原始尺寸。

3. 根据权利要求1所述的超弹性气凝胶,其特征在于,所述热解碳层的厚度为 $60\sim 140\text{nm}$ 。

4. 根据权利要求1所述的超弹性气凝胶,其特征在于,所述纳米线气凝胶或纳米带气凝胶的密度为 $5\text{mg}/\text{cm}^3\sim 40\text{mg}/\text{cm}^3$ 。

5. 根据权利要求1~4中任意一项所述的超弹性气凝胶,其特征在于,所述纳米线气凝胶采用SiC纳米线气凝胶,所述纳米带气凝胶采用 Si_3N_4 纳米带气凝胶。

6. 根据权利要求5所述的超弹性气凝胶,其特征在于,所述SiC纳米线气凝胶是由直径为 $30\sim 500\text{nm}$ 的SiC纳米线构筑而成的多孔三维网络。

7. 根据权利要求5所述的超弹性气凝胶,其特征在于,所述 Si_3N_4 纳米带气凝胶是由长度为 $100\sim 500\mu\text{m}$ 、宽度为 $0.2\sim 3\mu\text{m}$ 的 Si_3N_4 纳米带构成的多孔三维网络。

8. 权利要求1~7中任意一项所述的超弹性气凝胶的制备方法,其特征在于,包括:以纳米线气凝胶或纳米带气凝胶为原料,利用化学气相沉积法在所述原料表面沉积一层热解碳,将相互接触的纳米线气凝胶或纳米带气凝胶之间“焊接”起来,即在纳米线气凝胶或纳米带气凝胶之间形成固定不可转动的热解碳结点,制得超弹性气凝胶;

其中,化学气相沉积处理是在真空条件下,处理温度为 $900\sim 1200^\circ\text{C}$ 。

9. 根据权利要求8所述的超弹性气凝胶的制备方法,其特征在于,利用化学气相沉积法沉积热解碳层的具体操作条件如下:

沉积炉的升温速率为 $0.1\sim 10^\circ\text{C}/\text{min}$,炉内气压为 $1\sim 20\text{kPa}$,前驱体为甲烷,气体流量为 $10\sim 200\text{mL}/\text{min}$,沉积处理时间为 $1\sim 30\text{h}$ 。

一种超弹性气凝胶及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于超弹性无机材料制备技术领域,具体涉及一种超弹性气凝胶及其制备方法。

背景技术

[0002] 气凝胶是目前人类已知的最轻质的固体材料,具有超高的气孔率和超高的比表面积,在隔热保温、储能、催化剂载体、隔音等方面具有巨大的应用潜力。然而,传统气凝胶面临着脆性的缺点,导致其在实际场景应用中的可靠性大大降低。近年来,气凝胶的脆性问题已逐步地被克服。研究人员通过采用陶瓷纳米线或陶瓷纳米带作为构造单元,替代传统气凝胶中的陶瓷纳米颗粒,因高长径比的陶瓷纳米线或陶瓷纳米带具有优良的变形能力,使得气凝胶呈现出出色的可压缩性能。

[0003] 虽然气凝胶的脆性问题得到了较好地解决,但陶瓷纳米线或纳米带气凝胶在发生大的压缩变形后,其形状难以完全回复至初始形状,即在大的压缩应变条件下,陶瓷纳米线或纳米带气凝胶易发生大的永久变形,这同样不利于其在实际应用中的结构稳定性。此外,这类可压缩的陶瓷纳米线或纳米带气凝胶的强度普遍偏低,在80%的压缩应变下,对应的压缩应力通常小于200kPa,难以满足实际应用需求。

[0004] 因此,如何实现陶瓷纳米线或纳米带气凝胶在高压压缩应变条件下依然具有超弹性且同时具有较高的承载能力,是保障气凝胶服役可靠性的关键。

发明内容

[0005] 为了克服上述现有技术的缺点,本发明的目的在于提供一种超弹性气凝胶及其制备方法,能够解决现有的纳米线或纳米带气凝胶在高压压缩应变条件下强度及压缩应力低无法满足实际应用需求的技术难题。

[0006] 为了达到上述目的,本发明采用以下技术方案予以实现:

[0007] 本发明公开了一种超弹性气凝胶,由纳米线气凝胶或纳米带气凝胶相互粘结构成多孔三维连续网络,且在所述纳米线气凝胶或纳米带气凝胶表面沉积有热解碳层,使相互接触的纳米线气凝胶或纳米带气凝胶之间形成固定不可转动的热解碳结点。

[0008] 优选地,该超弹性气凝胶的体积密度为 $10\text{mg}/\text{cm}^3\sim 100\text{mg}/\text{cm}^3$,在压缩应变为80%时对应的应力为 $0.05\sim 1.22\text{MPa}$,且在压缩应变高达80%时,载荷去除后能够完全回复至原始尺寸。

[0009] 优选地,所述热解碳层的厚度为 $60\sim 140\text{nm}$ 。

[0010] 优选地,所述纳米线气凝胶或纳米带气凝胶的密度为 $5\text{mg}/\text{cm}^3\sim 40\text{mg}/\text{cm}^3$ 。

[0011] 优选地,所述纳米线气凝胶采用SiC纳米线气凝胶,所述纳米带气凝胶采用 Si_3N_4 纳米带气凝胶。

[0012] 进一步优选地,所述SiC纳米线气凝胶是由直径为 $30\sim 500\text{nm}$ 的SiC纳米线构筑而成的多孔三维网络。

[0013] 进一步优选地,所述 Si_3N_4 纳米带气凝胶是由长度为 $100\sim 500\mu\text{m}$ 、宽度为 $0.2\sim 3\mu\text{m}$ 的 Si_3N_4 纳米带构成的多孔三维网络。

[0014] 本发明还公开了上述的超弹性气凝胶的制备方法,包括:以纳米线气凝胶或纳米带气凝胶为原料,利用化学气相沉积法在所述原料表面沉积一层热解碳,将相互接触的纳米线气凝胶或纳米带气凝胶之间“焊接”起来,即在纳米线气凝胶或纳米带气凝胶之间形成固定不可转动的热解碳结点,制得超弹性气凝胶;

[0015] 其中,化学气相沉积处理是在真空条件下,处理温度为 $900\sim 1200^\circ\text{C}$ 。

[0016] 优选地,利用化学气相沉积法沉积热解碳层的具体操作条件如下:

[0017] 沉积炉的升温速率为 $0.1\sim 10^\circ\text{C}/\text{min}$,炉内气压为 $1\sim 20\text{kPa}$,前驱体为甲烷,气体流量为 $10\sim 200\text{mL}/\text{min}$,沉积处理时间为 $1\sim 30\text{h}$ 。

[0018] 与现有技术相比,本发明具有以下有益效果:

[0019] 本发明公开的超弹性气凝胶具有超弹性,在纳米线气凝胶或纳米带气凝胶表面沉积有热解碳层,热解碳层作为“粘结剂”将相邻纳米线或相邻的纳米带粘结起来,一方面,可以有效提高整个纳米线气凝胶或纳米带气凝胶网络中节点的数量,即提高网络的交联程度,从而提高纳米线或纳米带网络的强度,原本互相挨着的纳米线或纳米带被热解碳粘结后,在压缩时可以显著减少纳米线或纳米带之间的自由滑移和相互摩擦,有利于减少能量的耗散,提高机械能的存储;另一方面,因热解碳是一种由微观局部有序的层状石墨烯和非晶碳构成的混合物,层状的石墨烯可以提供一定的变形能力,而非晶碳则能够提供较优异的强度,因此在纳米线或纳米带表面沉积热解碳后,当纳米线网络或纳米带网络受压时,热解碳节点本身能够提供一定的变形能力,再结合纳米线或纳米带本身具有优良的柔性,所以在沉积热解碳后,纳米线气凝胶网络或纳米带气凝胶网络具有优异的弹性回复能力。与传统气凝胶所具有的高脆性不同,本发明的超弹性气凝胶能够在压缩应变高达 80% 之后完全回复,与未进行CVD处理的陶瓷纳米线或纳米带气凝胶相比,承载能力提高了 $6\sim 22$ 倍,极大地提高了气凝胶的服役可靠性,因此适合用于隔热保温、航空航天中的密封材料、压力传感器、催化剂载体和过滤等领域。

[0020] 进一步地,本发明选用 $5\text{mg}/\text{cm}^3\sim 40\text{mg}/\text{cm}^3$ 的SiC纳米线或 Si_3N_4 纳米带气凝胶为原料,所选SiC纳米线或 Si_3N_4 纳米带气凝胶是由直径为 $30\sim 500\text{nm}$ 的SiC纳米线或长度为 $100\sim 500\mu\text{m}$ 、宽度为 $0.2\sim 3\mu\text{m}$ 的 Si_3N_4 纳米带互相交织在一起形成的具有超高气孔率的三维纤维网络结构(气孔率 $>98\%$)。

[0021] 进一步地,通过改变初始SiC纳米线或 Si_3N_4 纳米带气凝胶的密度,即改变初始SiC纳米线或 Si_3N_4 纳米带气凝胶中纳米线或纳米带的数量,再通过CVD热解碳的方法“焊接”相互接触的SiC纳米线或 Si_3N_4 纳米带,可以调控最终气凝胶的交联程度,从而调控气凝胶的强度和弹性;

[0022] 进一步地,通过控制CVD热解碳层的厚度,也可对最终气凝胶的强度和弹性进行调控。

[0023] 本发明公开的超弹性气凝胶的制备方法,利用CVD工艺,在陶瓷纳米线或纳米带表面沉积上一层热解碳,将陶瓷纳米线或纳米带“焊接”起来,纳米线或纳米带之间的热解碳节点固定不可转动,制备得到超弹性气凝胶。该制备方法具有效率高、工艺简单、制备周期短等特点,适合用作工业化生产。

附图说明

[0024] 图1为原料SiC纳米线气凝胶及其CVD热解碳后超弹性气凝胶的微观形貌图;其中, (a) SiC纳米线气凝胶, (b) SiC纳米线气凝胶沉积热解碳后;

[0025] 图2为原料 Si_3N_4 纳米带气凝胶及其CVD热解碳后超弹性气凝胶的微观形貌图;其中, (a) Si_3N_4 纳米带气凝胶; (b) Si_3N_4 纳米带气凝胶沉积热解碳后;

[0026] 图3为超弹性气凝胶的透射照片TEM及相应的元素面分布图(EDS Mapping);其中, (a) SiC纳米线气凝胶沉积热解碳后的TEM图; (b) ~ (c) 相应的元素面分布图;

[0027] 图4为沉积热解碳层厚度为40nm的SiC纳米线超弹性气凝胶微观形貌图;

[0028] 图5为沉积热解碳层厚度为140nm的SiC纳米线弹性气凝胶微观形貌图;

[0029] 图6为原料SiC纳米线气凝胶及其CVD热解碳后超弹性气凝胶的压缩应力应变曲线;其中, (a) SiC纳米线气凝胶; (b) 为(a)中纳米线气凝胶CVD热解碳后;

[0030] 图7为原料 Si_3N_4 纳米带气凝胶及其CVD热解碳后超弹性气凝胶的压缩应力应变曲线;其中, (a) Si_3N_4 纳米带气凝胶; (b) 为(a)中纳米带气凝胶CVD热解碳后。

具体实施方式

[0031] 为了使本技术领域的人员更好地理解本发明方案,下面将结合本发明实施例中的附图,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分的实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都应当属于本发明保护的范围。

[0032] 需要说明的是,本发明的说明书和权利要求书及上述附图中的术语“包括”和“具有”以及他们的任何变形,意图在于覆盖不排他的包含,例如,包含了一系列步骤或单元的过程、方法、系统、产品或设备不必限于清楚地列出的那些步骤或单元,而是可包括没有清楚地列出的或对于这些过程、方法、产品或设备固有的其它步骤或单元。

[0033] 下面结合附图对本发明做进一步详细描述:

[0034] 首先,本发明提供了一种超弹性气凝胶,是由纳米线(带)相互粘结形成的多孔三维连续网络,其中纳米线(带)是由SiC纳米线或 Si_3N_4 纳米带经CVD沉积热解碳后,热解碳作为粘结剂将SiC纳米线或 Si_3N_4 纳米带焊接起来。

[0035] 所述的SiC纳米线或 Si_3N_4 纳米带表面的沉积的热解碳层的厚度为40nm~140nm,热解碳作为焊接节点固定不可转动。

[0036] 所述的超弹性气凝胶的体积密度为 $10\sim 100\text{mg}/\text{cm}^3$ 。

[0037] 所述的超弹性气凝胶能够从80%的压缩应变下完全回复。

[0038] 所述超弹性气凝胶在压缩应变为80%时对应的应力 $0.05\sim 1.22\text{MPa}$ 。

[0039] 所述的一种超弹性气凝胶采用专利ZL201811626203.6SiC纳米线气凝胶或专利ZL201811626361.1 Si_3N_4 纳米带气凝胶为原料。

[0040] 所述的一种超弹性气凝胶及其制备方法,包括以下步骤:

[0041] 以SiC纳米线气凝胶或 Si_3N_4 纳米带气凝胶为原料,经化学气相沉积(CVD)在纳米线表面沉积上一层热解碳,所沉积的热解碳能够将原本只有物理接触的纳米线“焊接”起来,在纳米线间形成热解碳节点,节点固定不可转动。

[0042] CVD工艺:化学气相沉积的温度为900~1200℃,沉积炉的升温速率为0.1~10℃/min,炉内气压为1~20kPa,前驱体为甲烷,气体流量为10~200ml/min,沉积时间为1h~30h。

[0043] 实施例1

[0044] 本实施例制备了密度为40mg/cm³的超弹性气凝胶;

[0045] 选取10mg/cm³的SiC纳米线气凝胶为原料,放置于CVD炉内,抽真空,以10℃/min的升温速率升至800℃,通入碳源前驱体气体甲烷,控制甲烷的流量为10ml/min,再以0.1℃/min的升温速率升至900℃,并保温30h,获得密度为40mg/cm³的超弹性气凝胶。

[0046] 如图1和图3所示, SiC纳米线气凝胶在经过CVD热解碳处理后,纳米线被热解碳成功地焊接起来; SiC纳米线气凝胶在经过CVD热解碳处理后,无论是强度还是压缩弹性都得到大幅提高,变成超弹性气凝胶:参见图6,如图6中(a)所示,黑色、蓝色、紫色和绿色线条分别代表压缩应变为10%、20%、40%和60%时的应力曲线,当SiC纳米线气凝胶在压缩应变为60%时,对应的应力为3.8kPa,产生的永久变形达15%;而经过CVD热解碳后,如图6中(b)所示,图中黑色、红色、蓝色、紫色和绿色线条分别代表压缩应变为10%、20%、40%、60%和80%时的应力曲线,气凝胶在60%压缩应变对应的应力为71.2kPa,强度提升了17倍之多,卸载应力后能够完全回复至初始高度,无永久变形产生,且当应变继续增加至80%时,超弹性气凝胶依然能够实现完全回复。

[0047] 实施例2

[0048] 本实施例制备了密度为10mg/cm³的超弹性气凝胶;

[0049] 选取4mg/cm³的SiC纳米线气凝胶为原料,放置于CVD炉内,抽真空,以10℃/min的升温速率升至800℃,通入碳源前驱体气体甲烷,控制甲烷的流量为15ml/min,再以2℃/min的升温速率升至1000℃,并保温6h,获得密度为10mg/cm³的超弹性气凝胶,如图4所示, SiC纳米线表面的热解碳层厚为40nm。

[0050] 实施例3

[0051] 本实施例制备了密度为60mg/cm³的超弹性气凝胶;

[0052] 选取10mg/cm³的Si₃N₄纳米带气凝胶为原料,放置于CVD炉内,抽真空,以10℃/min的升温速率升至1100℃,通入碳源前驱体气体甲烷,控制甲烷的流量为200ml/min,再以5℃/min的升温速率升至1100℃,并保温2h,获得密度为60mg/cm³的超弹性气凝胶。如图2所示, Si₃N₄纳米带气凝胶在经过CVD热解碳处理后,纳米带被热解碳成功地焊接起来;在经过CVD热解碳处理后, Si₃N₄纳米带气凝胶的强度和压缩弹性都得到大幅提高,变成超弹性气凝胶:如图7中(a)所示,图中黑色、蓝色、紫色和绿色线条分别代表压缩应变为10%、20%、40%和60%时的应力曲线,当Si₃N₄纳米带气凝胶在压缩应变为60%时,对应的应力为13.4kPa,产生的永久变形达35%;而经过CVD沉积热解碳后,如图7中b所示,图中黑色、红色、蓝色、紫色和绿色线条分别代表压缩应变为10%、20%、40%、60%和80%时的应力曲线,气凝胶在60%压缩应变对应的应力为0.31MPa,强度提升了22倍之多,卸载应力后能够完全回复至初始高度,无永久变形产生,且当应变继续增加至80%时,超弹性气凝胶依然能够实现完全回复。

[0053] 实施例4

[0054] 本实施例制备了密度为100mg/cm³的超弹性气凝胶;

[0055] 选取 $10\text{mg}/\text{cm}^3$ 的SiC纳米线气凝胶为原料,放置于CVD炉内,抽真空,以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 1200°C ,通入碳源前驱体气体甲烷,控制甲烷的流量为 $100\text{ml}/\text{min}$,并保温6h,获得密度为 $100\text{mg}/\text{cm}^3$ 的超弹性气凝胶,如图5所示,SiC纳米线表面的热解碳层厚为140nm。

[0056] 综上所述,本发明通过化学气相沉积(CVD)的方式,在SiC纳米线或 Si_3N_4 纳米带表面沉积一层60~140nm厚的热解碳层,将纳米线或纳米带“焊接”起来,纳米线或纳米带之间的热解碳节点固定不可转动。所得到的超弹性气凝胶能够从高达80%的压缩应变下实现完全回复,且有着优异的压缩抗疲劳性能,在航空航天和民用高性能阻尼、传感器等领域有着广泛的应用前景

[0057] 以上内容仅为说明本发明的技术思想,不能以此限定本发明的保护范围,凡是按照本发明提出的技术思想,在技术方案基础上所做的任何改动,均落入本发明权利要求书的保护范围之内。

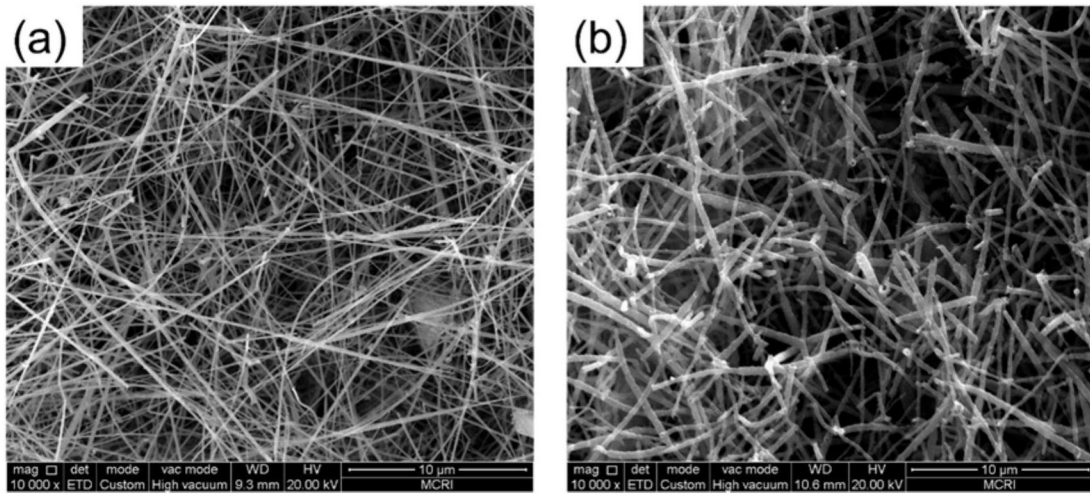


图1

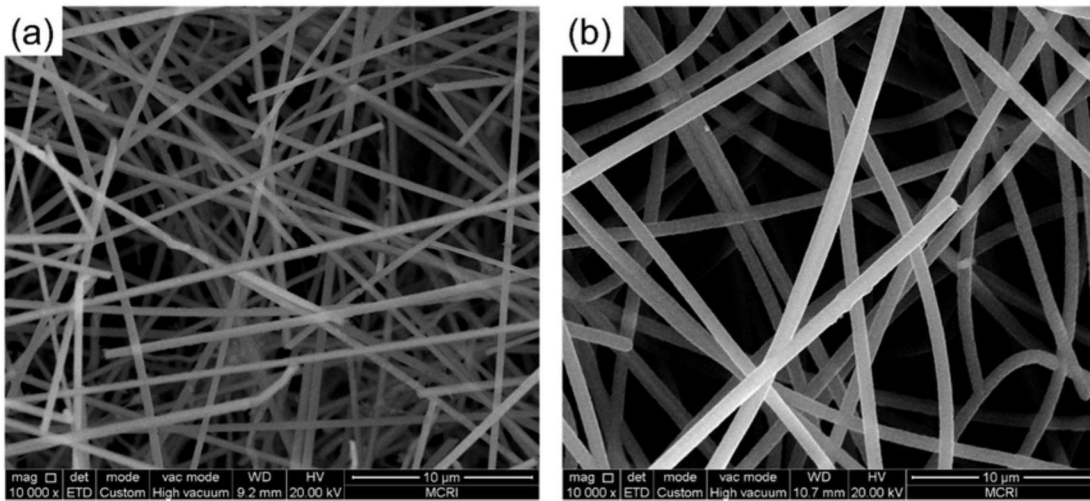


图2

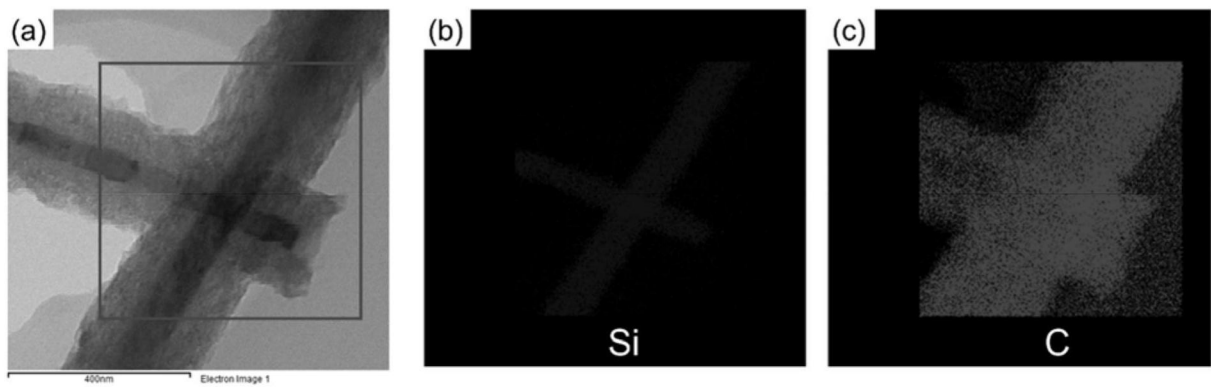


图3

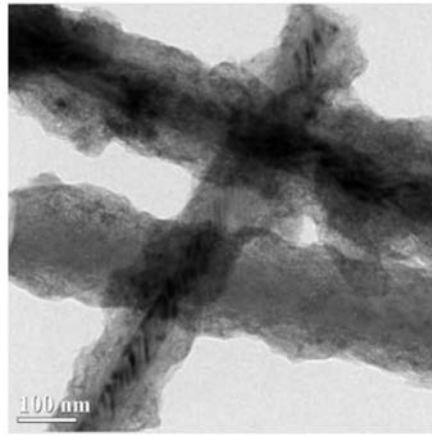


图4

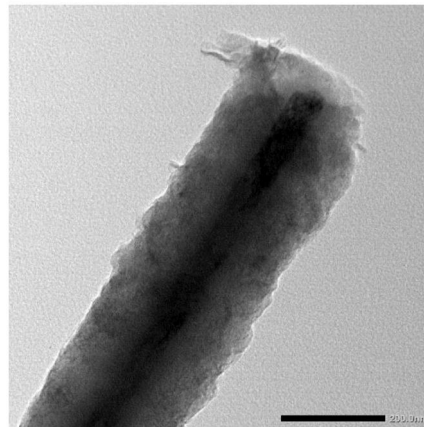


图5

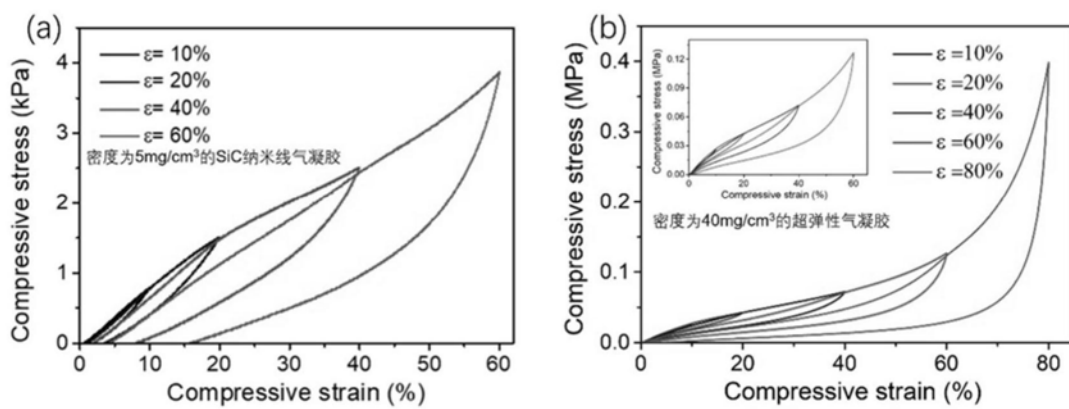


图6

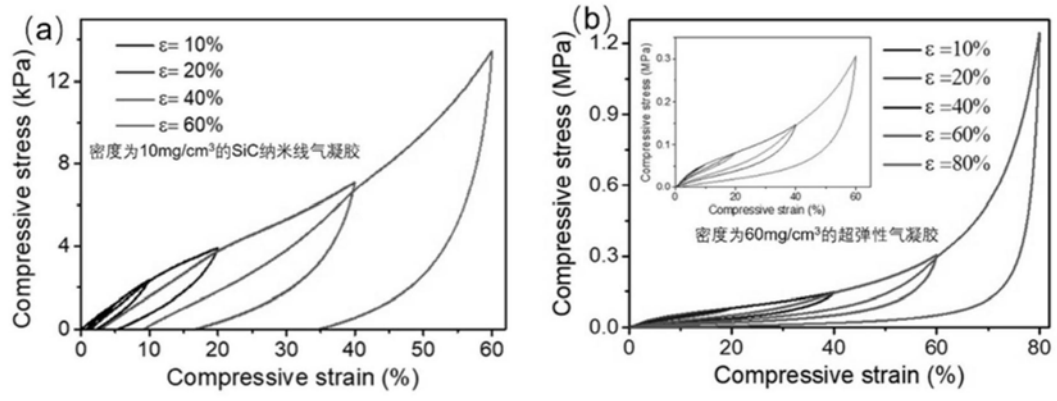


图7