

SiO₂ 纤维气凝胶的压缩回弹机理

李福平^{1,2}, 褚家宝^{1,2}, 仇海波^{1,2}, 党薇^{1,2},
李晨曦^{1,2}, 赵康^{1,2}, 汤玉斐^{1,2}

(西安理工大学 1. 材料科学与工程学院; 2. 陕西省腐蚀与防护重点实验室, 西安 710048)

摘要: SiO₂ 气凝胶具有低密度、极低热导率和良好的化学稳定性等特点, 在航空航天、建筑节能和能源化工等领域具有广阔的应用前景。然而, 传统 SiO₂ 气凝胶相邻颗粒间形成珍珠项链状结构, 导致其脆性大且回弹性差。通过以纳米纤维为结构单元制备 SiO₂ 纤维气凝胶, 能够有效克服传统颗粒气凝胶的脆性, 提升压缩回弹性, 但其压缩回弹机理尚不明确。本研究通过静电纺丝技术制备柔性 SiO₂ 纳米纤维, 分析了煅烧温度对纤维相结构及柔性的影响, 揭示了纤维的柔性机理。在此基础上, 采用冷冻干燥法以柔性纤维为结构单元制备了 SiO₂ 纤维气凝胶, 探究了固含量对孔结构、强度和回弹性能的影响规律, 基于有效纤维长度的屈曲变形理论揭示了压缩回弹机理。结果表明, 煅烧温度影响 SiO₂ 纳米纤维的非晶结构和柔性, 随着煅烧温度升高, SiO₂ 的短程有序度增加, 导致纤维柔性变差。SiO₂ 纤维气凝胶的压缩回弹性与固含量密切相关。0.5%(质量分数)固含量的气凝胶表现出较好的压缩回弹性, 能量损失系数为 0.6, 压缩回弹率为 55.2%。气凝胶的压缩回弹性取决于有效纤维长度和纤维最小曲率半径, 基于纤维屈曲变形理论和实验结果建立并验证了三者之间的压缩回弹模型。纤维柔性越好, 屈曲变形时的曲率半径越小, 并且有效纤维长度越长, 气凝胶的压缩回弹率越高。本研究为高回弹性 SiO₂ 纤维气凝胶的设计与制备提供了理论指导。

关键词: 纳米纤维; 柔性; 气凝胶; 回弹机理

中图分类号: TB303 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2025)09-0981-08

Compressive Resilience Mechanism of SiO₂ Nanofibre Aerogels

LI Fuping^{1,2}, CHU Jiabao^{1,2}, QIU Haibo^{1,2}, DANG Wei^{1,2},
LI Chenxi^{1,2}, ZHAO Kang^{1,2}, TANG Yufei^{1,2}

(1. College of Materials Science and Technology, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China; 2. Shaanxi Province Key Laboratory of Corrosion and Protection, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

Abstract: SiO₂ aerogels possess low density, ultralow thermal conductivity and excellent chemical stability, endowing them suitable for wide application in the fields of aviation/aerospace, building energy conservation, and energy chemical industry. Traditional SiO₂ nanoparticle aerogels have large brittleness and poor resilience due to their pearl necklace-like particle structure. Using nanofibers as construction units to fabricate SiO₂ nanofiber aerogels can overcome these shortcomings to some extent. However, the resilience mechanism of SiO₂ nanofiber aerogels is still

收稿日期: 2025-01-25; 收到修改稿日期: 2025-03-18; 网络出版日期: 2025-03-25

基金项目: 国家自然科学基金(53404411, 52172074, 51904242); 陕西省教育厅专项计划(23JC056)

National Natural Science Foundation of China (53404411, 52172074, 51904242); Scientific Research Program Funded by Shaanxi Provincial Education Department (23JC056)

作者简介: 李福平(1985-), 男, 副教授. E-mail: lifp@xaut.edu.cn

LI Fuping (1985-), male, associate professor. E-mail: lifp@xaut.edu.cn

通信作者: 党薇, 讲师. E-mail: wdang@xaut.edu.cn

DANG Wei, lecturer. E-mail: wdang@xaut.edu.cn

unclear, which limits further improvement in their mechanical properties. Here, flexible SiO_2 nanofibers were prepared by electrospinning to investigate the effect of calcination temperature on phase microstructure to elucidate flexibility mechanism. Subsequently, SiO_2 nanofiber aerogels were fabricated by freeze drying. The influence of solid content on the pore structure, strength and resilience of aerogels was studied. A buckling deformation model based on effective nanofiber length was established to explain the compressive resilience mechanism. The findings show that calcination temperature affects the amorphous structure and flexibility of SiO_2 nanofibers. Degree of short-range order in SiO_2 increases with the increase in calcination temperature, leading to poor flexibility of nanofibers, while resilience of SiO_2 nanofiber aerogels is related to solid content. The energy loss coefficient and resilient rate of the aerogels fabricated with 0.5% (in mass) solid content are 0.6 and 55.2%, respectively. Further data shows that the resilience of SiO_2 nanofiber aerogels is dominated by effective nanofiber length and the curvature radius of nanofibers. Based on the above results, a relationship of resilience model is established and proved through nanofiber buckling theory. With a reduction in curvature radius, achievable through enhancement of nanofiber flexibility and increase in effective nanofiber length, the compressive resilient rate of aerogels increases. The present study provides theoretical guidance for the design of SiO_2 nanofiber aerogels with high resilience.

Key words: nanofibre; flexibility; aerogel; resilience mechanism

气凝胶是一种具有多孔网络结构的固体材料,具有低密度、高比表面积和超低热导率等特性,广泛应用于航空航天、建筑节能和能源化工等领域^[1-4]。其中, SiO_2 气凝胶因其良好的化学稳定性和耐高温性,成为研究最为广泛的一类气凝胶。传统的 SiO_2 气凝胶以多个相互连接的 SiO_2 纳米颗粒(1~10 nm)作为骨架,相邻颗粒间呈珍珠项链状结构。这种结构对裂纹、缺陷等比较敏感,其机械强度无法满足承受外部应力的需要,导致存在脆性大、回弹性差和掉粉严重等问题,极大限制了实际应用^[5-8]。

纳米纤维作为一维材料,具有尺寸小、长径比大等优点^[9],将其引入气凝胶中可以有效提升结构连续性和稳定性,从而克服传统 SiO_2 颗粒气凝胶脆性大和回弹性差的问题。Si等^[10]采用纳米纤维制备的超弹性 SiO_2 纤维气凝胶经过500次循环压缩后,仍保持超过初始值70%的杨氏模量和应力。Feng等^[11]制备了一种具有长微米纤维与短纳米纤维的双纤维网络 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 气凝胶,经过50%应变压缩后,其能量损失系数约为0.25,表现出良好的压缩回弹性。这些研究表明,以纳米纤维为结构单元制备陶瓷纤维气凝胶能够显著提升传统颗粒气凝胶的回弹性能。

近年来,针对陶瓷纤维气凝胶的回弹机理,国内外学者通过纤维或孔结构设计开展了相关实验和理论研究^[12-14]。Wang等^[12]以高度缠结的超细细菌纤维素纳米纤维为基础制备了纤维气凝胶。由于内部存在高度交错和互锁的纳米纤维,形成的孔隙为气凝胶变形提供了空间,因此经过90%压缩后,该

气凝胶能够实现有效回弹,并且50次循环后回弹性几乎不变。Su等^[13]使用卷曲的 SiC-SiO_x 双晶纳米线制备了陶瓷气凝胶,其最大压缩回弹率可达80%,且100次循环疲劳试验后,永久变形仅约为2%,表现出良好的回弹性能。这主要归因于卷曲纳米线的形变与相互作用有效降低了气凝胶内部的应力集中,从而抑制了变形过程中裂纹萌生和扩展。Zhang等^[14]采用层层堆叠法制备了 SiO_2 纳米纤维气凝胶,高度缠结的纳米线提供的面约束增强了变形抗力,使气凝胶在60%压缩应变下可以快速恢复,经过500次循环后,塑性变形仅为0.32%,表现出持久的压缩回弹性。综上所述,现有研究初步探讨了陶瓷纤维气凝胶的压缩回弹机理,并揭示了气凝胶结构对回弹性的影响规律。然而,现有陶瓷纤维气凝胶回弹机理的研究大都停留在定性层面,气凝胶回弹性与微结构之间的定量关系,即压缩回弹模型亟需深入研究,这对进一步提升陶瓷纤维气凝胶的回弹性具有重要的理论意义。

本研究首先通过静电纺丝和高温煅烧制备了柔性 SiO_2 纳米纤维,探究了煅烧温度对纤维相结构和柔性的影响规律,分析了纤维的柔性机理。在此基础上,采用冷冻干燥法基于柔性纳米纤维制备了 SiO_2 纤维气凝胶,研究了固含量对气凝胶微观结构和压缩力学性能的影响。基于纳米纤维屈曲变形理论,建立了气凝胶的压缩回弹模型,并通过理论推导获得了气凝胶压缩回弹率与有效纤维长度和纤维最小曲率半径的定量关系,阐明了 SiO_2 纤维气凝胶的压缩回弹机理。

1 实验方法

1.1 实验原料

正硅酸乙酯(TEOS, 分析纯), 天津市科密欧化学试剂有限公司; 聚乙烯醇(PVA, 分析纯), 阿法埃莎化学有限公司; 磷酸(H₃PO₄, 分析纯), 天津市耀华化学试剂有限责任公司。

1.2 SiO₂ 纳米纤维膜的制备

按照 $n(\text{TEOS}) : n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1 : 11 : 0.01$ 比例, 依次混合原料并搅拌 5 h 获得硅溶胶溶液。同时, 配制质量分数 10% 的 PVA 溶液, 80 °C 水浴加热搅拌 3 h, 得到均匀的 PVA 溶液。然后, 将硅溶胶溶液与 PVA 溶液等量混合, 继续搅拌 3 h, 得到纺丝液。通过静电纺丝技术将纺丝液制备成前驱体纤维膜, 设定纺丝电压为 18 kV, 接收距离为 27 cm, 纺丝液推进速度为 0.001 mm/s。最后, 前驱体纤维膜在空气炉中煅烧, 以 5 °C/min 升温速率加热到 600~1000 °C 并保温 2 h, 得到 SiO₂ 纳米纤维膜, 纤维膜厚度为 600~700 μm。

1.3 SiO₂ 纤维气凝胶的制备

以静电纺丝制备的 SiO₂ 纳米纤维膜为原材料, 采用冷冻干燥法制备不同固含量(0.5%~2.0%, 质量分数)的 SiO₂ 纤维气凝胶。以 1.5% 固含量为例, 在 19.7 g 去离子水中加入 0.15 g TEOS 和 0.001 g 乙酸, 常温下利用磁力搅拌器搅拌 2 h 得到硅溶胶。取 0.15 g 纤维膜加入硅溶胶中, 使用高速搅拌机以 13000 r/min 转速分散 10 min。分散结束后, 再次搅拌 2 h, 得到纤维分散液。随后, 将纤维分散液倒入玻璃模具中进行冷冻, 冷冻温度为 -120 °C, 冷冻时间为 10 min。冷冻后的样品放入冷冻干燥机中进行干燥, 干燥时间为 48 h。最后, 将冷冻干燥后的样品放入空气炉中以 2 °C/min 速率升温至 700 °C, 并保温 1 h 进行煅烧处理, 得到 SiO₂ 纤维气凝胶。

1.4 结构表征及性能测试

采用 X 射线衍射仪(XRD, SmartLab, Rigaku Corporation)表征纤维及气凝胶的相组成, 采用 Cu Kα 射线, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 扫描速度 10 (°)/min, 测试范围 $2\theta = 10^\circ \sim 80^\circ$ 。采用傅里叶红外光谱仪(FT-IR, Nicolet 6700, Thermo Fisher Scientific)表征纤维的化学键组成。采用扫描电子显微镜(SEM, VEGA3 XMU, TESCAN Bronze)表征纤维及气凝胶的显微形貌。采用热重-差示扫描量热仪(TG-DSC, SDT Q600, TA Instruments)对前驱体纤维膜进行热重分析, 实验在空气气氛下进行, 升温速率为 20 °C/min。

采用柔软度测试仪(RRY-1000)测试纤维膜的柔软度。采用 UTM6103 型电子万能材料试验机分析 SiO₂ 纤维气凝胶在常温下的压缩力学性能, 压缩速率设定为 20 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 SiO₂ 纳米纤维膜的相结构

图 1(a)展示了前驱体纤维膜的 TG 曲线。TG 曲线可以分为三个阶段, 质量损失率分别为 4.2%、38.3%和 1.4%, 对应纤维膜中残存水分的挥发、PVA 的分解和 TEOS 的聚合反应。由图 1(b)可知, 600~800 °C 煅烧制备的纤维膜在 $2\theta = 22^\circ$ 处均出现了较宽的衍射峰, 且无其他峰, 说明制备的纤维膜呈非晶结构。1000 °C 煅烧制备的纤维膜的相结构由非晶态转变为晶态, 表明其宏观上会呈现较大脆性。从 FT-IR 光谱图(图 1(c))可以看出, 随着煅烧温度升高, 位于 3450 和 2937 cm⁻¹ 处的 PVA 两个特征峰(-OH 和 -CH₂)逐渐消失, 说明 PVA 在受热过程中发生分解, 且在 600 °C 时基本完全分解。同时, 959 cm⁻¹ 处对应的 Si-OH 键参与聚合反应并脱去水分子, 逐渐形成 Si-O-Si 键。此外, 1104 cm⁻¹ 处的 Si-O-Si 非对称伸缩振动吸收峰, 以及 811 和 475 cm⁻¹ 处的 Si-O-Si 对称伸缩振动吸收峰, 均为 SiO₂ 的特征峰, 进一步确认已成功制备 SiO₂ 纳米纤维。为进一步确定纤维膜的微观结构, 对 700 °C 煅烧制备的 SiO₂ 纳米纤维膜进行 SEM 与透射电子显微镜(TEM)分析, 如图 1(d~f)所示。由图 1(d)看出, 纤维表面光滑, 粗细均匀, 直径为 200~300 nm。图 1(f)中单根纤维的高分辨率 TEM(HRTEM)照片和选区电子衍射(SAED)图案显示, 原子分布呈无序状态, 且 SAED 图案呈现明显的圆斑。这进一步表明 700 °C 煅烧制备的 SiO₂ 纳米纤维膜为非晶结构, 与图 1(b)的结果相符。

2.2 SiO₂ 纳米纤维膜的柔性及柔性机理

不同温度煅烧制备的 SiO₂ 纳米纤维膜的柔性测试结果如图 2(a)所示。600 °C 煅烧制备的纤维膜柔性较好但易黏连; 700~800 °C 煅烧制备的纤维膜无黏连现象, 且具有良好的柔性; 1000 °C 煅烧制备的纤维膜在弯曲过程中发生断裂, 表现出较差的柔性和较高的脆性。出现上述现象是由于 600 °C 煅烧后的纤维膜内部仍有部分聚合物残留; 随着煅烧温度升高至 700~800 °C, 聚合物几乎完全转化为 Si-O-Si 键结构; 而当煅烧温度达到 1000 °C 时, 纤维膜发生晶化, 导致脆性增加。采用柔软度测试仪定量表征 600~800 °C 煅烧纤维膜的柔性(1000 °C

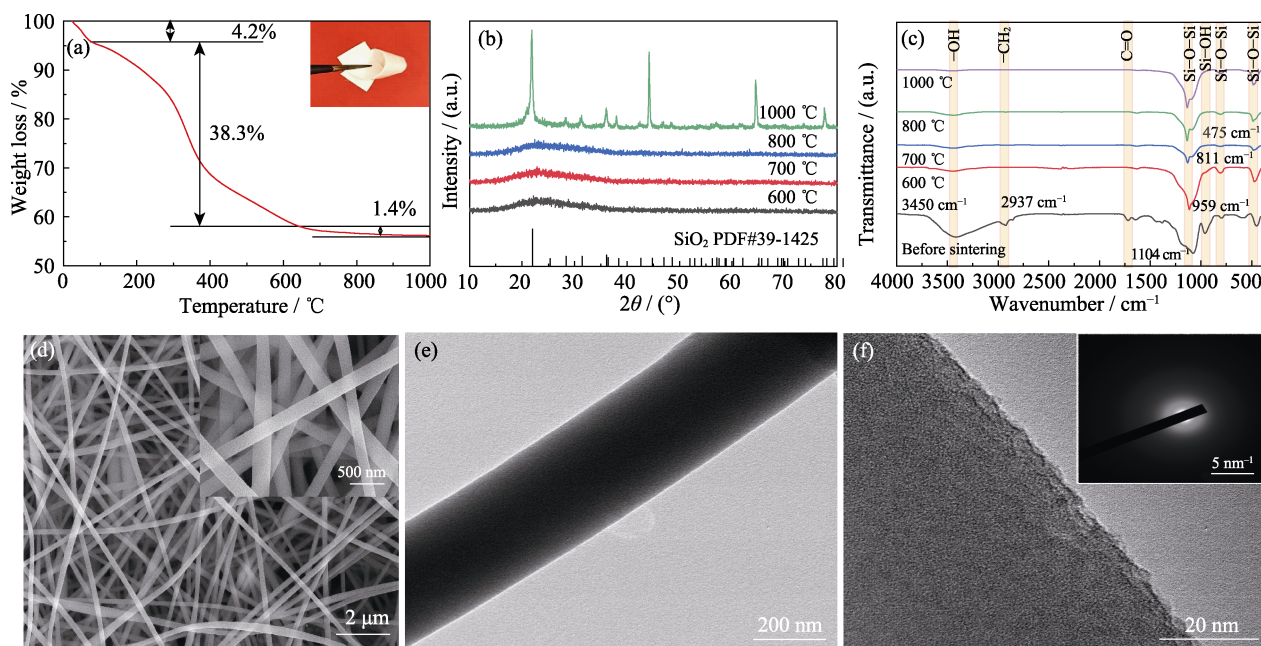


图 1 (a)前驱体纤维膜的 TG 曲线; (b, c)不同温度煅烧制备的 SiO_2 纳米纤维膜的 XRD 图谱(b)、FT-IR 光谱图(c); (d~f) 700 °C 煅烧制备的 SiO_2 纳米纤维膜的 SEM 照片(d)、TEM 照片(e)、HRTEM 照片及其 SAED 图案(f)
Fig. 1 (a) TG curve of precursor membrane; (b, c) XRD patterns (b) and FT-IR spectra (c) of SiO_2 nanofiber membrane; (d-f) SEM image (d), TEM image (e), HRTEM image and corresponding SEAD pattern (f) of SiO_2 nanofiber membrane sintered at 700 °C

煅烧纤维膜脆性较大,无法定量测试其柔性)。如图 2(b)所示,600、700、800 °C 煅烧纤维膜的柔软度分别为 84、135 和 244 mN。柔软度越小,表明在达到相同弯曲深度时所需的力越小,柔性越好。随着煅烧温度升高,纤维膜的柔软度逐渐增大,表明其柔性逐渐变差。

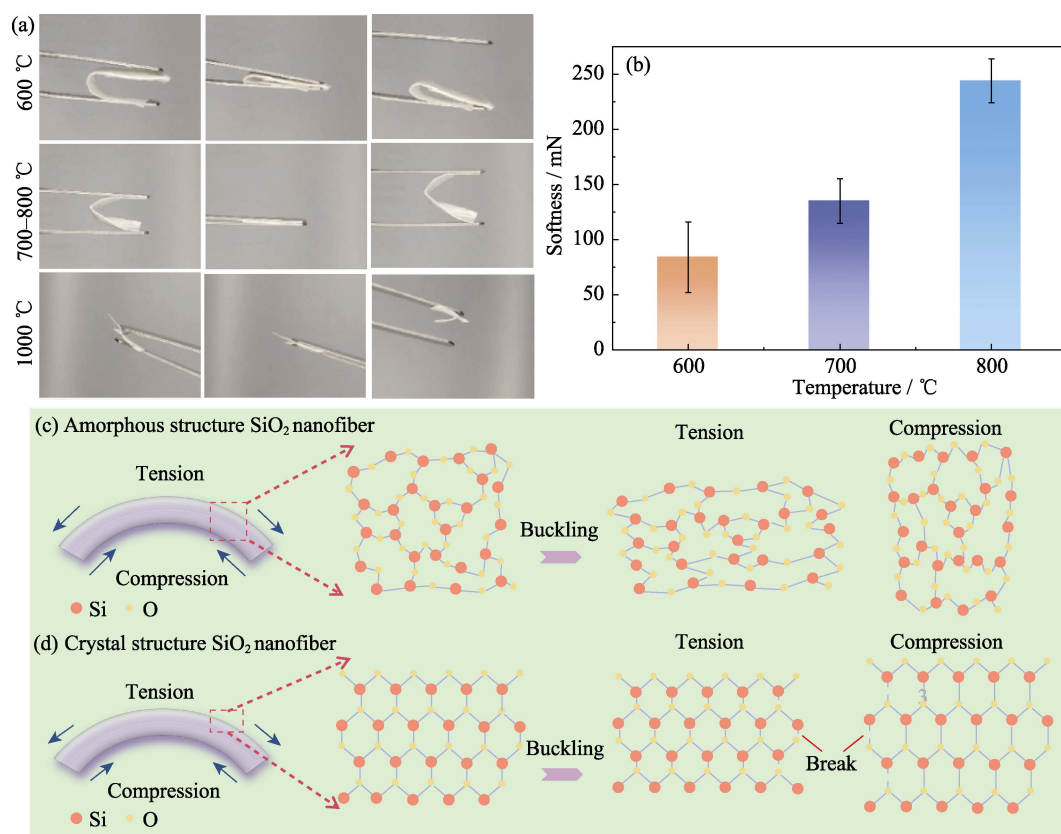
不同温度煅烧的 SiO_2 纳米纤维膜的柔性与其相结构密切相关。图 2(c, d)为不同结构 SiO_2 纳米纤维屈曲变形示意图。 SiO_2 纤维在屈曲变形过程中,纤维外侧受到拉力作用,导致 Si-O-Si 键被拉长且键角增大;而内侧则承受压力,使得键长缩短、键角变小。由于非晶结构具有短程有序特征,能够为 SiO_2 变形提供足够自由度,因此在外力作用下不容易发生断裂,表现出柔性(图 2(c))。随着煅烧温度升高,短程有序结构向有序结构转变,变形自由度降低,因此纤维膜柔性下降。当煅烧温度升高到 1000 °C 时, SiO_2 转变为晶相,呈现长程有序结构,如图 2(d)所示,晶体结构在外力作用下变形约束较大,键长和键角的变化受限,易导致 Si-O 键断裂,从而使纤维表现出较大的脆性。

2.3 SiO_2 纤维气凝胶的微观结构

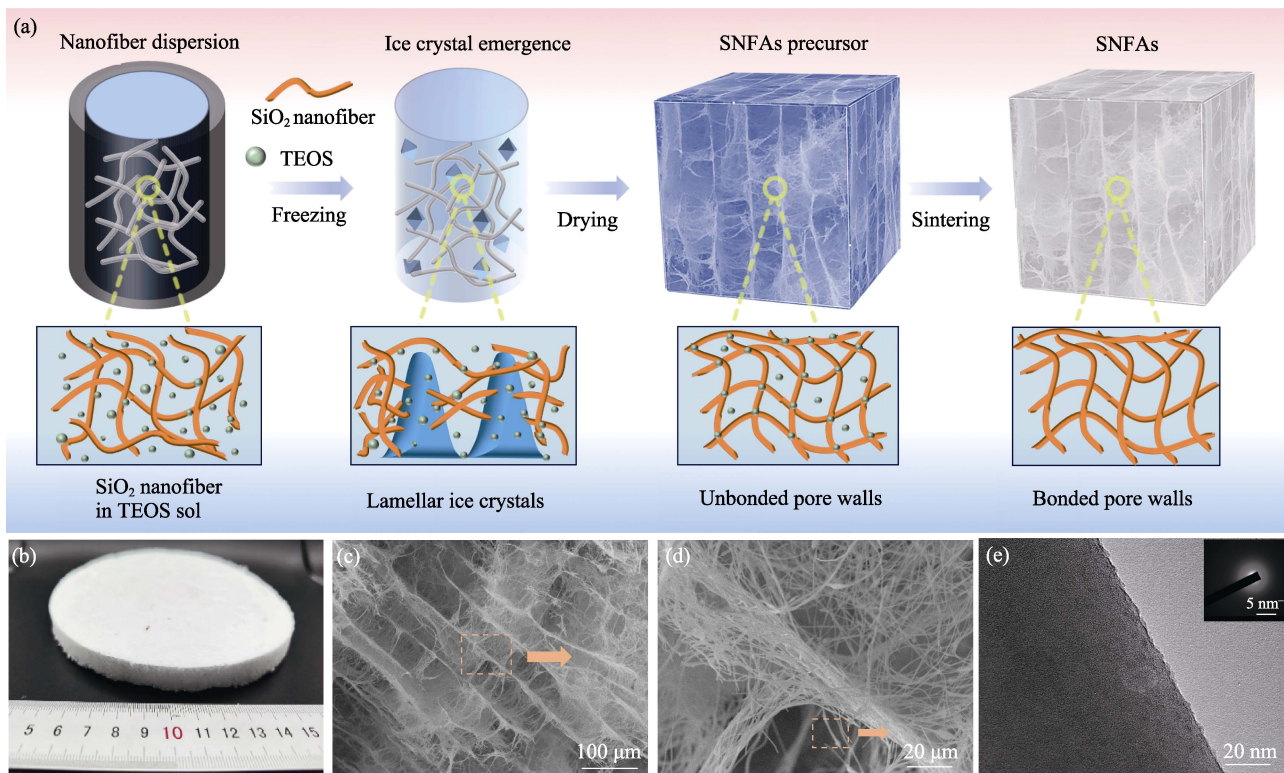
采用冷冻干燥法制备了不同固含量的 SiO_2 纤维气凝胶,工艺流程如图 3(a)所示。在冷冻过程中,冰晶生长的固液界面与纳米纤维相互作用,固液

界面通过排斥和吞噬纳米纤维形成连续微米孔^[15-16]。此外,TEOS 在浆料中水解形成的溶胶颗粒,并且在干燥过程中均匀分布于纳米纤维表面及其连接处。经煅烧处理后,颗粒转化为纳米 SiO_2 ,并在纳米纤维的连接处形成牢固结点,从而增强了气凝胶的结构稳定性。 SiO_2 纤维气凝胶的照片如图 3(b)所示。采用冷冻干燥技术可以制备出直径为 10 cm 的气凝胶。图 3(c, d)展示了气凝胶的多尺度微纳孔结构,其中微米尺度呈现层状孔,尺寸约为 50 μm (图 3(c))。孔壁由连续相互交叉的纳米纤维组成,且存在纳米尺度孔隙(图 3(d))。HRTEM 和 SAED 表征结果显示,气凝胶在 700 °C 煅烧后呈现非晶相结构,如图 3(e)所示。

煅烧前后 SiO_2 纤维气凝胶的体积收缩率如图 4(a)所示。随着固含量增加,体积收缩率逐渐降低。0.5%固含量的气凝胶的体积收缩率最大,达到 13.3%。这主要是由于该气凝胶内部纤维含量较少,孔结构支撑不足,因此烧结后的体积收缩率较大。随着固含量增加至 2.5%,纤维及其间的黏结点增多,使气凝胶的结构更加稳定,其体积收缩率降低至 4.8%。由图 4(b)可知,气凝胶的密度随着固含量的升高而升高,0.5%固含量的气凝胶的密度最低,仅为 3.61 mg/cm^3 ;而 2.5%固含量的气凝胶密度也小于 15 mg/cm^3 ,表明制备的气凝胶具有低密度的特

图 2 (a, b) SiO_2 纤维膜的柔性; (c, d) 不同结构 SiO_2 纳米纤维屈曲变形示意图Fig. 2 (a, b) Flexibility of SiO_2 nanofiber membrane; (c, d) Schematic diagrams for buckling deformation of SiO_2 nanofiber with different structures

Colorful figures are available on website

图 3 (a) SiO_2 纤维气凝胶的制备工艺流程; (b~e) 700 °C 煅烧制备的 1.5% 固含量 SiO_2 纤维气凝胶的照片(b)和微观结构(c~e)Fig. 3 (a) Fabrication process of SiO_2 nanofiber aerogels; (b~e) Digital photo (b) and microstructures (c~e) of SiO_2 nanofiber aerogels fabricated with 1.5% solid content and sintered at 700 °C

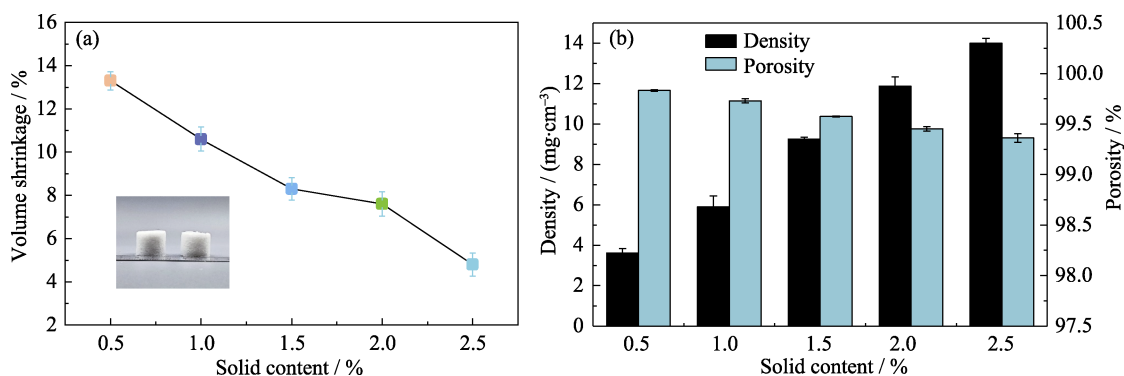


图 4 700 °C 煅烧制备的 SiO₂ 纤维气凝胶的(a)体积收缩率、(b)密度与孔隙率

Fig. 4 (a) Volume shrinkage, (b) density and porosity of SiO₂ nanofiber aerogels sintered at 700 °C

性。此外,所制备的气凝胶孔隙率均大于 99.40%, 0.5%固含量的气凝胶孔隙率最高,达到 99.84%。高孔隙率和低密度赋予了气凝胶轻质的特点,同时高孔隙率和复杂的孔道结构增大了气体和固体的传热路径,降低了气相和固相热传导,从而使气凝胶具有优良的隔热性能^[17-21]。因此,所制备的 SiO₂ 纤维气凝胶是一种轻质高效的隔热材料。

2.4 SiO₂ 纤维气凝胶的压缩力学性能

对 SiO₂ 纤维气凝胶进行不同应变(40%、60%、80%)的压缩力学性能测试。图 5(a~c)为不同固含量制备的气凝胶的压缩应力-应变曲线。结果显示,不同固含量的气凝胶均具有一定的压缩回弹性。图 5(a)中的插图气凝胶在 40%应变下发生的变化过程,气凝胶经历 40%压缩应变并卸载应变后仍恢复到初

始形状,说明制备的气凝胶具有一定的压缩回弹性。图 5(d)为固含量对气凝胶能量损失系数($\Delta U/U$)和压缩强度的影响规律。随着固含量增加,不同应变下的能量损失系数和压缩强度均呈增大趋势。0.5%固含量的气凝胶能量损失系数较小,40%应变时为 0.6; 2.5%固含量的气凝胶的压缩强度达到 87.8 kPa。这表明随着固含量增大, SiO₂ 纤维气凝胶的压缩回弹性变差。

针对 0.5%固含量的气凝胶,分别在液氮、室温和丁烷火焰下测试其压缩回弹性。从图 5(e)中可以看出,气凝胶在较大应变作用下,无论是在液氮环境中还是在丁烷火焰下均能恢复原状,表明其具有较好的压缩回弹性,且在丁烷火焰温度下未出现结构坍塌现象,进一步表明制备的 SiO₂ 纤维气凝胶具

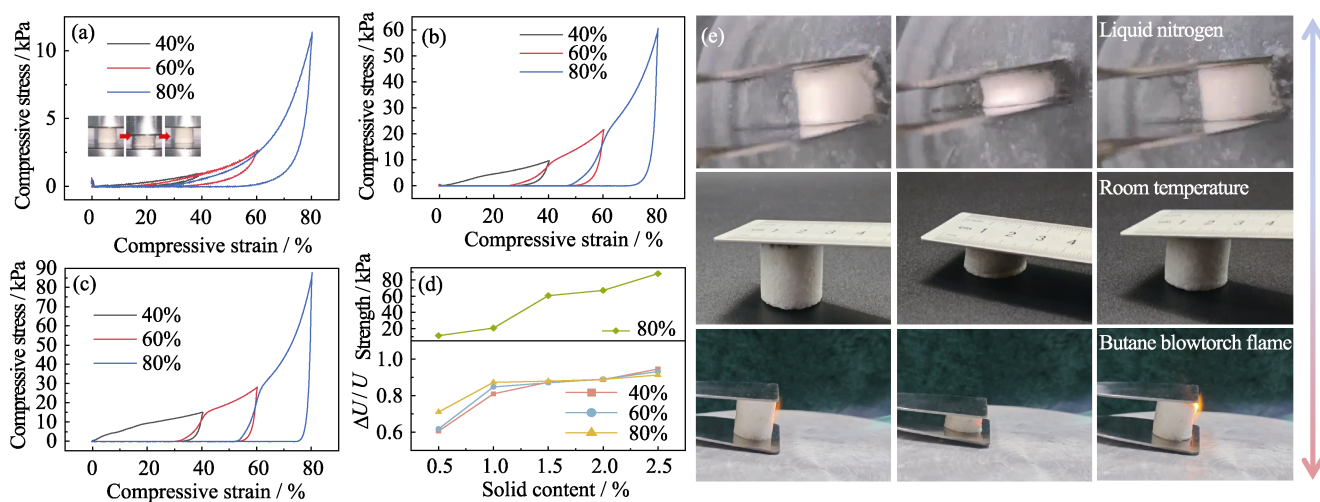


图 5 SiO₂ 纤维气凝胶的压缩力学性能

Fig. 5 Compressive mechanical properties of SiO₂ nanofiber aerogels

(a-c) Stress-strain curves of SiO₂ nanofiber aerogels fabricated with solid contents of (a) 0.5%, (b) 1.5% and (c) 2.5%; (d) Effect of solid content on the compressive strength and energy loss coefficients ($\Delta U/U$); (e) Resilience of SiO₂ nanofiber aerogels under liquid nitrogen, room temperature and butane blowtorch flame. Colorful figures are available on website

有较好的结构稳定性。

2.5 SiO₂ 纤维气凝胶的压缩回弹机理

SiO₂ 纤维气凝胶的回弹性主要取决于其内部独特的孔结构和柔性纤维之间的搭接结构^[22-25]。已有研究定性分析了陶瓷纤维气凝胶的回弹机理。传统 SiO₂ 气凝胶内部存在由纳米颗粒组成的珍珠项链状结构, 在外力作用下, 颗粒间的连接颈缩会导致部分孔结构塌陷, 从而无法产生弹性回复。采用柔性 SiO₂ 纳米纤维代替颗粒, 可以消除传统 SiO₂ 气凝胶颗粒间的珍珠项链状结构, 从而改善其结构和力学稳定性, 提升回弹性^[26-29]。

本研究基于纤维屈曲变形理论推导回弹率与气凝胶微观结构的定量关系, 通过建立压缩回弹模型进一步定量分析了 SiO₂ 纤维气凝胶的压缩回弹机理。图 6(a)显示气凝胶的孔壁由 SiO₂ 纳米纤维相互搭接而成。当气凝胶受到压应力时, 纤维会产生屈曲变形。单根纤维在屈曲时的曲率半径 r 大于 $0.4\ \mu\text{m}$ (图 6(b))。将气凝胶的孔壁简化为如图 6(c)所示的模型。纤维在外力作用下屈曲变形, 产生一定程度的应变, 基于弧长公式(1)和三角函数公式(2)对纤维应变进行计算:

$$L = r \cdot \alpha \quad (1)$$

$$\sin \frac{\alpha}{2} = \frac{L_0/2}{r} = \frac{L_0}{2r} \quad (2)$$

式中, L 为有效纤维长度, 即相邻结点之间的纤维长度; L_0 为纤维变形后的长度; r 为纤维所能承受的最小曲率半径; α 为纤维变形后的弧度。根据公式(1, 2), 得出纤维所能承受的最大应变(ε), 即压缩回弹率为:

$$\varepsilon = f(L, r) = 1 - \frac{2r}{L} \cdot \sin\left(\frac{L}{2r}\right) \quad (3)$$

由公式(3)可知, 单根纤维的压缩回弹率(ε)与有效纤维长度(L)及纤维的最小曲率半径(r)有关。为了验证公式(3)的准确性, 对不同固含量的 SiO₂ 纤维气凝胶的有效纤维长度进行了统计分析, 结果如图 6(d)所示。从图中可以看出, 随着固含量的增大, 有效纤维长度逐渐减小。这主要是因为固含量增加导致气凝胶孔壁上的纳米纤维增多, 从而使结点之间的纤维长度变短。根据有效纤维长度和纤维的最小曲率半径($r=0.4\ \mu\text{m}$), 采用公式(3)计算理论回弹率, 并与实验值进行对比, 结果如图 6(e)所示。结果表明, 当固含量为 0.5% 时, 其回弹率为 55.2%, 计算结果与实际纤维气凝胶的压缩回弹率接近, 误差在 10% 以内。随着固含量增加, 气凝胶内部有效纤维长度缩短, 压缩回弹率降低, 回弹性变差。

综上所述, SiO₂ 纤维气凝胶的压缩回弹率与其有效纤维长度和纤维最小曲率半径有关, 三者之间的定量关系符合式(3)建立的回弹模型。纤维柔性越好, 屈曲变形时的曲率半径就越小, 并且有效纤维长度越长, 则气凝胶的压缩回弹率越高。

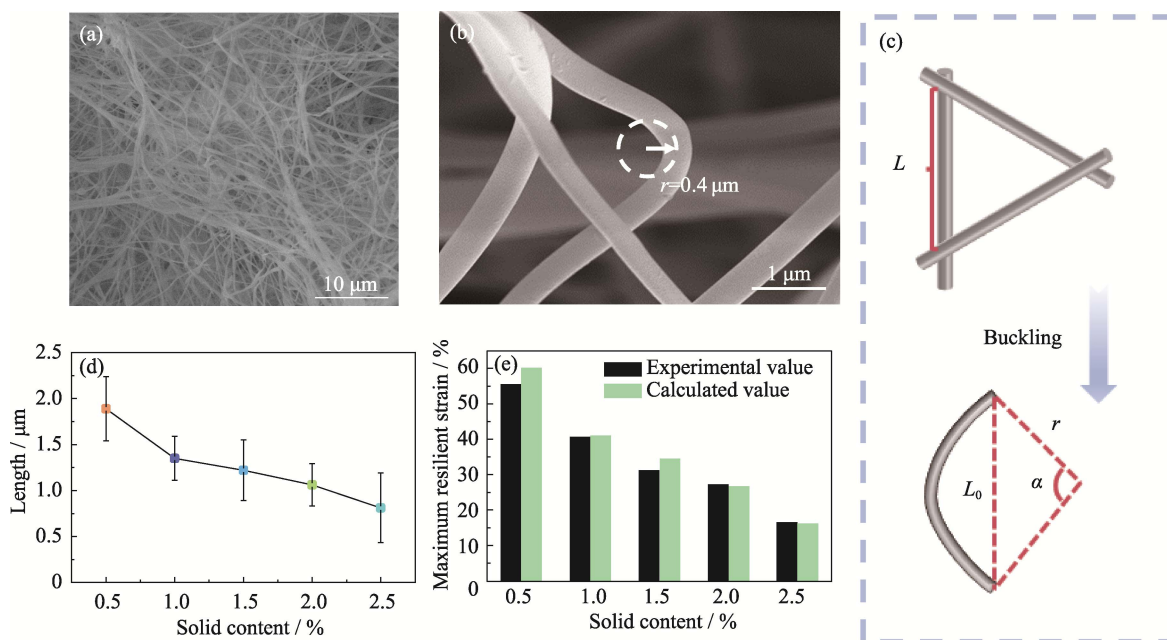


图6 SiO₂ 纤维气凝胶的压缩回弹机理

Fig. 6 Compressive resilience mechanism of SiO₂ fiber aerogels

(a) Pore wall of SiO₂ nanofiber aerogels; (b) Minimum curve radius of single SiO₂ nanofiber during buckling; (c) Buckling deformation of nanofiber; (d) Effective nanofiber length of SiO₂ nanofiber aerogels fabricated with different solid contents; (e) Comparison of experimental and calculated values of resilience for SiO₂ nanofiber aerogels

3 结论

本研究基于柔性 SiO₂ 纳米纤维制备了 SiO₂ 纤维气凝胶, 研究了纳米纤维的柔性机理和气凝胶的压缩回弹机理, 主要结论如下。

1) 煅烧温度对 SiO₂ 纳米纤维的相结构和柔性有显著影响。随着煅烧温度升高, 纤维的柔性逐渐变差。非晶结构 SiO₂ 纳米纤维具有短程有序特征, 能够为纤维变形提供足够自由度, 因此在外力作用下不容易发生断裂, 表现出良好的柔性。

2) 固含量显著影响 SiO₂ 纤维气凝胶的密度、压缩强度、能量损失系数和回弹率。随着固含量增加, 气凝胶的密度、压缩强度和能量损失系数增加, 回弹率减小, 导致压缩回弹性变差。

3) SiO₂ 纤维气凝胶的压缩回弹率与有效纤维长度和纤维最小曲率半径有关。通过建立并验证三者之间相关性的压缩回弹模型, 揭示了回弹机理。随着固含量增加, 有效纤维长度变短, 气凝胶的回弹性变差。

本研究探讨了纳米尺度纤维对 SiO₂ 纤维气凝胶压缩回弹性的影响, 阐明了回弹机理。但是, 气凝胶呈现微纳多尺度特征, 微米尺度的胞腔对气凝胶力学性能的影响尚不明确, 微米尺度的压缩回弹机理还需进一步研究。此外, 本工作只研究了相结构对 SiO₂ 纳米纤维柔性的影响, 还需探究纤维直径对柔性的影响及其相关机理。

参考文献:

- [1] ZHAN W, CHEN L, KONG Q H, *et al.* The synthesis and polymer reinforced mechanical properties of SiO₂ aerogels: a review. *Molecules*, 2023, **28**(14): 5534.
- [2] LUO Y, XIA S H, NIU B, *et al.* Preparation and high temperature inorganic transformation of flexible silicone aerogels. *Journal of Inorganic Materials*, 2022, **37**(12): 1281.
- [3] 潘月磊, 程旭东, 闫明远, 等. 二氧化硅气凝胶及其在保温隔热领域应用进展. *化工进展*, 2023, **42**(1): 297.
- [4] YI Z H, ZHANG X, YAN L W, *et al.* Super-insulated, flexible, and high resilient mullite fiber reinforced silica aerogel composites by interfacial modification with nanoscale mullite whisker. *Composites Part B*, 2022, **230**: 109549.
- [5] 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. *硅酸盐学报*, 2016, **44**(1): 129.
- [6] ZHANG X S, WANG B, WU N, *et al.* Micro-nano ceramic fibers for high temperature thermal insulation. *Journal of Inorganic Materials*, 2021, **36**(3): 245.
- [7] SU L, NIU M, LI M, *et al.* Engineering the mechanical properties of resilient ceramic aerogels. *Journal of the American Ceramic Society*, 2023, **107**(3): 1468.
- [8] LIU C, WANG S, WANG N, *et al.* From 1D nanofibers to 3D nanofibrous aerogels: a marvellous evolution of electrospun SiO₂ nanofibers for emerging applications. *Nano-Micro Letters*, 2022, **14**: 194.
- [9] 沈晓冬, 吴晓栋, 孔勇, 等. 气凝胶纳米材料的研究进展. *中国材料进展*, 2018, **37**(9): 671.
- [10] SI Y, WANG X Q, DOU L Y, *et al.* Ultralight and fire-resistant

- ceramic nanofibrous aerogels with temperature-invariant superelasticity. *Science Advances*, 2018, **4**(4): 8925.
- [11] FENG Y, GUO Y S, LI X Y, *et al.* Continuous rapid fabrication of ceramic fiber sponge aerogels with high thermomechanical properties via a green and low-cost electrospinning technique. *ACS Nano*, 2024, **18**: 19054.
- [12] WANG J H, LIU L P, DONG W L, *et al.* Ultra-high radial elastic aerogel fibers for thermal insulation textile. *Journal of Advanced Materials Science*, 2024: 2417873.
- [13] SU L, WANG H J, JIA S H, *et al.* Highly stretchable, crack-insensitive and compressible ceramic aerogel. *ACS Nano*, 2021, **15**(11): 18354.
- [14] ZHANG X, LIU C, ZHANG X X, *et al.* Super strong, shear resistant, and highly elastic lamellar structured ceramic nanofibrous aerogels for thermal insulation. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, **9**: 27415.
- [15] XU B, LIANG H T, HU J, *et al.* Preparation of anisotropic polyimide aerogels for thermal protection with outstanding flexible resilience using the freeze-drying method. *RSC Advances*, 2024, **14**(12): 8556.
- [16] LI B, TIAN H Y, LI L, *et al.* Graphene-assisted assembly of electrically and magnetically conductive ceramic nanofibrous aerogels enable multifunctionality. *Advanced Functional Materials*, 2024, **34**(22): 2314653.
- [17] JIANG J P, YAN L W, SONG M J, *et al.* Thermally insulated C/SiC/SiBCN composite ceramic aerogel with enhanced electromagnetic wave absorption performance. *Ceramics International*, 2025, **51**(1): 17.
- [18] PATIL S P, PARAG S, BERND M. Mechanical properties and behavior of glass fiber-reinforced silica aerogel nanocomposites: Insights from all-atom simulations. *Scripta Materialia*, 2019, **177**: 65.
- [19] 瑚佩, 姜勇刚, 张忠明, 等. 耐高温、高强度隔热复合材料研究进展. *材料导报*, 2020, **34**(7): 7082.
- [20] SHAHRIAR S M S, MCCARTHY D A, ANDRABI M S, *et al.* Mechanically resilient hybrid aerogels containing fibers of dual-scale sizes and knotty networks for tissue regeneration. *Nature Communications*, 2024, **15**: 1080.
- [21] PENG F, JIANG Y G, FENG J, *et al.* Research progress on alumina aerogel composites for high-temperature thermal insulation. *Journal of Inorganic Materials*, 2021, **36**(7): 673.
- [22] XU W H, ZHU Y X, RAVICHANDRAN D, *et al.* Review of fiber-based three-dimensional printing for applications ranging from nanoscale nanoparticle alignment to macroscale patterning. *ACS Applied Nano Materials*, 2021, **4**(8): 7538.
- [23] 吴晓栋, 宋梓豪, 王伟, 等. 气凝胶材料的研究进展. *南京工业大学学报(自然科学版)*, 2020, **42**(4): 405.
- [24] WANG J, LIU X N, SHANG S S, *et al.* Novel biphasic high-entropy ceramic aerogels and their fiber composites with low thermal conductivity, high thermal stability and significant thermal insulation property. *Journal of Alloys and Compounds*, 2024, **1007**: 176299.
- [25] XU B K, HE Q C, W Y Q, *et al.* Ultralight and efficient microwave absorption of SiC/SiO₂ ceramic aerogels derived from biomass. *Ceramics International*, 2023, **49**(18): 30125.
- [26] 吕双祺, 孙燕涛, 腾雪峰, 等. 陶瓷纤维增强 SiO₂ 气凝胶复合材料面内拉伸非均匀全场应变测量与分析. *复合材料学报*, 2021, **38**(7): 2336.
- [27] ZHANG K K, LIU L, WANG X, *et al.* Lightweight and superamphiphobic silanized cellulose-silica aerogels on green flexible thermal substrates. *Chemical Engineering Journal*, 2024, **502**: 158238.
- [28] CHANG J M, ZHU Y W, LIU J, *et al.* Fabrication of elastic SiO₂ aerogels with prominent mechanical strength and stability reinforced by SiO₂ nanofibers and polyurethane for oil adsorption. *Separation and Purification Technology*, 2024, **341**: 126914.
- [29] ZIMMERMANN G V M, ZATTERA J A. Silica aerogel reinforced with cellulose nanofibers. *Journal of Porous Materials*, 2021, **28**(5): 1325.