

SiO₂ 气凝胶的制备及其在污水处理方面的研究进展

张思佳, 司 伟*

(大连交通大学 材料科学与工程学院, 辽宁 大连 116028)

摘要: SiO₂ 气凝胶微观结构中存在不同形状、大小和排列方式的孔隙, 这些孔隙可以形成细小的通道、突起、凹陷等复杂形态, 具有比表面积大、孔隙率高的特点。SiO₂ 气凝胶被广泛应用于众多领域。因其低密度和高孔隙率性质被应用于吸声材料, 低导热系数被广泛应用于保温材料, 并且凭借其多孔性、高比表面积等结构特点, 能够高效地吸附和去除污水中的有污染物, 在污水处理方面也展现出良好的应用前景。本文综述了制备 SiO₂ 气凝胶四个阶段的研究进展, 包括溶胶-凝胶法制备 SiO₂ 湿凝胶、SiO₂ 凝胶的老化、表面改性 SiO₂ 气凝胶以及 SiO₂ 气凝胶的干燥, 归纳了每个阶段的特点, 重点介绍了 SiO₂ 气凝胶在含有机染料污水、含油污水和含重金属离子污水方面的吸附应用, 并对其未来发展趋势进行了展望。

关键词: SiO₂ 气凝胶; 制备; 污水处理; 研究进展

中图分类号: TQ174

文献标志码: A

Preparation of SiO₂ Aerogel and Its Research Progress in Wastewater Treatment

ZHANG Sijia, SI Wei*

(School of Materials Science and Engineering, Dalian Jiaotong University, Dalian 116028, China)

Abstract: There are pores of different shapes, sizes and arrangements in the microstructure of SiO₂ aerogel. These pores can form small channels, protrusions, depressions and other complex forms, which have the characteristics of large specific surface area and high porosity. SiO₂ aerogels are widely used in many fields. Due to its low density and high porosity properties are applied to sound absorption materials, low thermal conductivity is widely used in thermal insulation materials, and with its porosity, high specific surface area and other structural characteristics, it can efficiently adsorb and remove pollutants in sewage, and also show good application prospects in sewage treatment. Four stages for preparing SiO₂ aerogels were reviewed in this paper, including preparation of wet gel by sol-gel method, aging of gel, surface modified and drying of SiO₂ aerogel, and their characteristics of each stage were summarized. The adsorption application of silica aerogel in organic dye containing, oily and heavy metal ion containing

收稿日期: 2023-12-20; 修订日期: 2024-01-18

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51308086)。

作者简介: 张思佳 (2000-), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为纳米陶瓷材料的制备 (E-mail: zhangsijia1021@163.com)。

通信作者: 司 伟 (1980-), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为玻璃陶瓷、纳米材料制备与性能 (E-mail: siwei@djtu.edu.cn)。

wastewater was highlighted, and its future development trend was prospected.

Key words: SiO₂ aerogel; Preparation; Wastewater treatment; Research progress

0 引言

近年来,随着我国经济的快速发展,生活水平的提高,工业生产的迅猛发展,从而造成污水排放量逐年增加,并且污水中含有难降解的油污、重金属离子、以及有机染料等污染物对环境造成了严重的污染。这些废水中含有大量有毒有害物质,不经处理直接排放将对水体造成严重污染。因此,污水处理已经成为我国面临的重要课题,对污水进行深度处理是环境保护和城市发展至关重要的举措。气凝胶是一种由纳米颗粒组成的三维网络结构的多孔材料,具有比表面积大、孔隙率高、密度低、耐高温、隔热性能好等特点使其获得广泛研究与应用^[1]。SiO₂气凝胶微观结构中存在不同形状、大小和排列方式的孔隙,这些孔隙可以形成细小的通道、突起、凹陷等复杂形态,具有比表面积大、孔隙率高的特点。SiO₂气凝胶在各个领域皆获得了广泛应用,因其低密度和高孔隙率性质被应用于吸声材料,因其低导热系数被广泛应用于保温材料,此外凭借其多孔性、高比表面积等结构特点,能够高效吸附和去除污水中的有机物、重金属离子等污染物,在污水处理方面展现出良好的应用前景。

因此,研发高效的 SiO₂ 吸附材料已成为当前研究的热点。通过对 SiO₂ 气凝胶进行功能化或疏水改性,可大大提高其对污水中各种污染物的吸附能力。目前已有研究人员通过溶胶-凝胶法以及超临界干燥技术、常压干燥和冷冻干燥等方法制备出具有良好性能的 SiO₂ 气凝胶材料^[2],并使用不同功能化改性剂对气凝胶进行改性,以得到吸附能力更佳

的 SiO₂ 气凝胶。

本文归纳 SiO₂ 气凝胶不同制备阶段的特点及研究进展,总结 SiO₂ 气凝胶在有机染料污水、含油污水以及含重金属离子污水方面的吸附应用,并对其未来发展趋势进行展望。

1 SiO₂气凝胶的制备

制备 SiO₂ 气凝胶主要分为四个阶段:首先,将制备凝胶的硅源置于反应釜内,在催化剂催化下,将硅源在溶剂中进行水解,再进行缩合聚合反应,得到

三维空间网状骨架结构的 SiO₂ 湿凝胶;其次,将 SiO₂ 湿凝胶进行老化处理,增强凝胶程度;然后, SiO₂ 湿凝胶在老化以后和干燥以前一般要经过表面改性处理;最后,通过干燥的方法,如超临界干燥、常压干燥和冷冻干燥等,去除湿凝胶孔洞中的溶剂,从而制得最终的气凝胶材料。图 1 为制备 SiO₂ 气凝胶主要步骤图示。

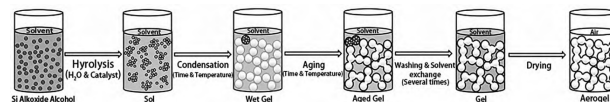


图 1 制备 SiO₂ 气凝胶主要步骤图示^[3]

Fig. 1 Illustration of the main steps in the production of silica aerogels^[3]

1.1 溶胶-凝胶法制备 SiO₂ 湿凝胶

溶胶-凝胶法是当前最常用的制备湿凝胶的方法,具有原料丰富、工艺简单、操作简便等优点。它将原料溶解于液体中,利用溶液的均匀分布,使其在溶液中形成无序且连续的网状结构,并通过酸性催化剂(如盐酸、乙酸等)或碱性催化剂(如氨水、氢氧化钠等)进行调控^[4]。

在溶胶-凝胶过程中,可以通过一步酸(碱)催化法直接调整溶液 pH 值使其达到凝胶状态;也可以通过酸碱两步催化,先将溶液调成酸性,让原料完全水解后,再加入碱液等待凝胶生成。一般来说,酸性催化剂仅能实现前驱体部分水解,对缩聚反应不利;碱性催化剂可同时进行水解与缩聚反应,但生成过多的硅酸沉淀会导致凝胶结构致密化。所以通常使用酸碱两步催化法,不仅可以缩短反应时间,而且也可以避免硅酸沉淀的形成。鄢林等^[5]以正硅酸甲酯(TMOS)为前驱体,乙腈为溶剂,采用酸碱两步溶胶-凝胶法合成了超低密度的 SiO₂ 气凝胶。这种气凝胶材料为块状结构,可加工成型性好,且具有高比表面积、良好的疏水性、制备周期短等优点。

采用不同的前驱体,其水解、缩聚反应时的特征不同,所生成的凝胶网络结构也不尽相同,因而得到的气凝胶性能也有所不同。目前常用来制备 SiO₂ 气凝胶的硅源有正硅酸四乙酯(TEOS)、TMOS、水玻璃等。Zhao 等^[6]以甲基三乙氧基硅氧烷(MTES)和

聚二甲基硅氧烷(PDMS)为硅源,经酸碱两步溶胶-凝胶法制备了 SiO₂ 气凝胶。实验考察了不同硅源对 SiO₂ 气凝胶的影响。通过对比得出,以 PDMS 为硅源所制备的 SiO₂ 气凝胶具有更高的柔韧性和疏水性能。

张鑫源等^[7]利用廉价的工业水玻璃作为前驱体,将水玻璃加入到盐酸中实现一步催化。通过溶胶-凝胶法制备得到了性能优异的 SiO₂ 凝胶,并且通过对比分析获得制备 SiO₂ 凝胶的最优参数:水玻璃稀释比 1:4, pH 为 4。与有机硅源相比,以水玻璃为前驱体制备 SiO₂ 气凝胶有成本低廉、安全无毒的优点,但是制备的 SiO₂ 气凝胶结构性能较差。

1.2 SiO₂凝胶的老化

老化过程可以看作是凝胶化过程的延续。老化过程为凝胶内未反应的基团提供了充足的反应条件,溶胶颗粒会继续在凝胶骨架上沉积和生长使凝胶网络得到有效增强,对于在后续干燥过程具有非常重要的意义。图 2 是凝胶老化过程中的骨架变化^[8]。老化过程中不同的条件也会对气凝胶性能产生不同的影响。

在湿凝胶生成的初始阶段,硅醇酯的水解和缩聚还未完成,结构中还存在部分未完成的乙氧基羟基基团,所以需要通过老化手段增强凝胶程度,以避免两者间的缩合^[9]。Iswar 等^[10]研究了老化时间和不同温度对 SiO₂ 气凝胶物理化学性质的影响。发

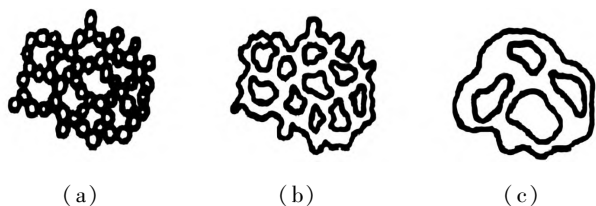


图 2 凝胶老化过程中的骨架变化:(a)溶胶粒子构成凝胶初始骨架;(b)凝胶粒子粘结成整体;(c)老化后凝胶骨架变粗^[8]

Fig.2 The changes of gel skeleton during aging process (a) the initial gel skeleton was formed by sol particles; (b) Gel particles bond to form a whole; (c) The gel skeleton thickens after aging^[8]

现当适度提高老化温度或者适当延长老化时间时,其比表面积减小、线性收缩率和密度有所降低、孔径和孔容有所增加。

姚利萍等^[11]研究了陈化时间对 SiO₂ 气凝胶的微观形貌、堆积密度及热导率的影响规律,发现在陈化时间过长或过短的条件下, SiO₂ 气凝胶的形貌均易形成缺陷,粘附严重。在陈化 3 h 条件下, SiO₂ 气凝胶的性能最佳,其填充密度最小,热导率最低,分别为 0.0469 g/mL 和 0.0465 W/(m · K)。一般来说,老化时间和老化温度对 SiO₂ 气凝胶的性能有很大影响。延长老化时间、提升老化过程中的温度,可使凝胶老化更完全,凝胶骨架强度增强。但是老化时间过长也会使 SiO₂ 气凝胶组织结构变得粗大,温度过高, SiO₂ 气凝胶的网络结构会因为反应过于剧烈而坍塌。

在老化过程中除了温度和时间之外,老化液的选择也是影响气凝胶性能的重要因素。通常将凝胶浸泡在母液中老化。乔迎晨^[12]探究老化液 TEOS 的 pH 变化对气凝胶微观结构的影响。研究发现,老化液 pH 值对气凝胶微观结构影响很大。在酸性环境中,气凝胶骨架颗粒不易发生团聚,具有更高的比表面积和更小的孔体积;而在碱性环境中,老化后的气凝胶骨架颗粒易发生团聚,比表面和孔体积减小^[13]。

老化液的浓度也会影响气凝胶的性能,浓度过高或过低都不利于形成良好性能的气凝胶。当老化液浓度太低时,凝胶结构无法得到有效强化,后期干燥时会收缩开裂;当老化液浓度太高时,制得的气凝胶密度较大。任思佳等^[14]以甲基三甲氧基硅烷(MTMS)作为硅源制备 SiO₂ 气凝胶,采用 MTMS/乙醇溶液为老化液,实验结果表明,当老化液中 MTMS 的含量为 54 %时可制备出性能良好的 SiO₂ 气凝胶。

1.3 表面改性 SiO₂气凝胶

由于未经疏水改性的 SiO₂ 气凝胶表面含有大量羟基(-OH),这些羟基基团表现出亲水性,在潮湿的环境中气凝胶会吸收大量水,破坏气凝胶的结构。其次, SiO₂ 湿凝胶表面含有大量羟基,在常压干燥过程中,相邻羟基之间会发生缩聚反应,使气凝胶体积收缩变大,结构易出现坍塌。因此,需要通过改性将凝胶表面活性高的亲水物质变为疏水基团,抑制干燥过程中的脱水缩合反应,以降低凝胶的收缩坍塌。

Ren 等^[15]采用溶胶-凝胶法在常压下制备了超疏水 SiO₂ 气凝胶,采用三甲基氯硅烷(TMCS)作为

表面改性剂,使凝胶表面具有疏水性,研究发现,当 $n(\text{Si}):n(\text{TMCS})$ 为 1 时制备的 SiO_2 气凝胶性能最好,其密度低至 0.0759 g/cm^3 ,孔隙率高至 96.5%,比表面积高达 $723.08 \text{ m}^2/\text{g}$,接触角 163.8° ,具有良好的疏水性。

通过在 SiO_2 气凝胶表面修饰有机官能团,如羧酸、胺基等,也能够增加其吸附能力和选择性,提高对特定污染物如重金属离子、有机染料等的去除效率。Liu 等^[16]使用丙烯酸甲酯(MA)和四乙基戊胺(TEPA)对 SiO_2 气凝胶进行改性,制得可以吸附污水中重金属离子 Cu^{2+} 的 SiO_2 气凝胶,其表现出对 Cu^{2+} 的选择性和巨大的吸附能力,吸附容量可达 218.57 mg/g 。

1.4 SiO_2 气凝胶的干燥

1.4.1 超临界干燥法

超临界干燥技术是指在高于临界温度和压力的条件下,凝胶中的溶剂被替换成特定的超临界流体,通过先降压再降温的方式将凝胶孔径中的超临界流体转化为气体,从而得到干燥后的气凝胶。

Li 等^[17]以 MTES 和十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为原料,以水代替传统的醇类溶剂,经酸碱两步法和 CO_2 超临界干燥法制备了透明柔性 SiO_2 气凝胶。气凝胶具有良好的透明性。厚度为 1 cm 时其可见光透过率达到 77%。随着密度的增加,气凝胶的弹性模量逐渐增大。当进行 50% 压缩应变后,长度可恢复到原来长度的 63%。气凝胶的热导率仅为 $0.0215 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$,初始分解温度高达 511°C 。气凝胶的水接触角可达 151° ,具有良好的疏水性能。

Dai 等^[18]选择 TEOS 作为硅源,采用 CO_2 超临界干燥法驱除湿凝胶中的醇类溶剂,成功制备了半透明单片无裂纹 SiO_2 气凝胶,其孔隙率为 95.6%、比表面积为 $756.9 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均孔径为 16.22 nm、密度为 96.8 kg/m^3 、导热系数为 $0.02 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。

超临界干燥技术可以在短时间内快速干燥溶胶,降低了传统干燥方式需要的时间,缩短了生产周期,使气凝胶颗粒更加细小,大大增加了气凝胶的比表面积,降低了生产成本。但是该方法对设备要求高、危险性高,从而限制了气凝胶的大规模生产和应用。

1.4.2 常压干燥法

常压干燥法是将低表面张力溶剂掺入 SiO_2 气凝胶,再对其进行表面改性修饰,以制得疏水性良好的 SiO_2 气凝胶。在不损伤孔隙的情况下,实现对其进行干燥的目的。

周颖博^[19]以 MTES 和二甲基二乙氧基硅烷(DMDES)为复合硅源,以水为溶剂,十六烷基三甲基氯化铵(CTAC)为表面活性剂,乙酸和氨水为酸碱催化剂,使用低能耗、操作简单的常压干燥工艺制备了兼具疏水性和柔性的 MTES-DMDES 型 SiO_2 气凝胶,其平均孔径为 $20 \mu\text{m}$ 、密度为 0.1179 g/cm^3 、水接触角为 161.5° ;Li 等^[20]以 TEOS 和 MTMS 为硅源,采用溶胶-凝胶反应-常压干燥法制备了聚氨酯海绵增强 SiO_2 气凝胶。纳米多孔气凝胶聚集体填充在聚氨酯海绵的孔隙中。海绵增强气凝胶疏水亲油,对机油的吸收率极高;Sun 等^[21]以酸性硅溶胶为前驱体,采用常压干燥技术制备 SiO_2 气凝胶。在溶胶浓度为 20% 时, SiO_2 气凝胶具有较好的形貌和较好的结构。其产物形貌、比表面积及孔隙率明显受水浴温度的影响,制备的 SiO_2 气凝胶在高达 700°C 的高温下表现出良好的耐热性。室温(25°C)下导热系数为 $0.019 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, 600°C 下导热系数为 $0.044 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。

常压干燥法具有工艺简单、成本低等优点,能够有效避免超临界干燥法存在的问题。但是对气凝胶制备的初始配方设计、流程的组合优化以及产品性能的稳定控制具有较高的要求^[22]。

1.4.3 冷冻干燥法

冷冻干燥法是真空技术与低温技术的结合,采用这种方法,凝胶中的溶剂必须具有较低的扩散系数和较高的升华压强。溶剂在凝胶孔道中先被冷冻,然后再在真空条件下升华成为气态,得到干燥的气凝胶。通常,冷冻干燥法主要分为四个阶段:制备前驱体溶液或溶胶、前驱体溶液或溶胶的冷冻、冷冻物的冻干以及对干燥物的热处理。

Zhou 等^[23]使用 MTMS 和水玻璃为复合硅源,采用冷冻干燥法制备了玻璃纤维(GF)增强 SiO_2 气凝胶复合材料。与纯 SiO_2 气凝胶相比,复合材料具有显著的机械强度和柔韧性。当摩尔比为 1.8 时,复合材料表现出高比表面积($870.9 \text{ m}^2/\text{g}$)、高接触角(150°)、高热稳定性(560°C)和低导热系数($0.0248 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$)。

梁嘉成等^[24]以稻壳燃烧后的稻壳灰为硅源,

MTMS 为疏水改性剂,采用冷冻干燥法,将湿凝胶置于-70 ℃下冷冻 12 h,再在真空条件下干燥 24 h,即可制备高疏水性以及高热稳定性的 SiO₂气凝胶。其密度为 0.133 g/cm³、比表面积为 278.1 m²/g、接触角为 128 °、热稳定温度为 450 ℃。

冷冻干燥是一种新型的气凝胶干燥技术。冷空气在干燥物体表面持续流动,致使干燥物体的温度较低,从而有效避免干燥之后发生的凝胶结构塌陷。冷冻干燥工艺耗时长,生产费用高,适合于制备复合气凝胶。

2 SiO₂气凝胶在污水处理方面的应用

2.1 含有机染料污水

SiO₂气凝胶能够有效吸附和分解水中的有机染料, SiO₂气凝胶对亚甲基蓝等染料类的去除率高达 95%以上^[25]。

邓力^[26]使用正硅酸乙酯作为前驱体,分别用六甲基二硅氮烷(HMDZ)、TMCS 两种表面改性剂疏水化改性 SiO₂气凝胶。使用含有亚甲基蓝(MB)和甲基橙(MO)有机染料的水溶液模拟废水,发现制得的两种 SiO₂气凝胶均具备高吸附容量,短时间内能够有效去除有机染料在水环境中的污染,并且对亚甲基蓝的去除效果更好。在 50 ℃,加入 2 g 气凝胶,通过水浴振荡 30 min,对 10 mg/L 亚甲基蓝的去除率可高达 99.92 %。

Chen 等^[27]以稻壳灰为硅源,采用简单的热处理方法制备了含大量羟基的 SiO₂气凝胶。吸附量测定实验表明,热处理后的 SiO₂气凝胶比原始的 SiO₂气凝胶能吸附更多的刚果红(CR)。500 ℃处理后的 SiO₂气凝胶对 CR 的最大吸附量达到 437.2 mg/g,是原始气凝胶的 2.9 倍,表现出较好的吸附能力^[28]。

目前 SiO₂气凝胶在有机染料方面表现出优异的性能,但吸附容量较小,无法应用在工业中。某些材料降解过程具有不可控性,可能会导致染料废水吸附不完全或生成新的有毒物质,造成新的污染。

2.2 含油污水

SiO₂气凝胶具有非常大的表面积、低导热性和非常低的堆积密度,其亲疏水性可通过制备过程中

的表面处理等条件来控制。通常用不同的有机溶剂对制备好的凝胶表面进行改性处理,会将凝胶表面的极性基团(如-OH)交换为非极性基团(如-CH₃),将材料从亲水性转变为疏水性^[29]。

李亚茹^[30]以 MTMS 和 TEOS 为共前驱体,采用溶胶-凝胶法和常压干燥技术制备了共前驱体 SiO₂气凝胶。该气凝胶吸油效果显著,对多种油类的吸附能力可达自身重量的 5~10 倍,并表现出较好的循环吸附能力。在酸性、碱性和盐类溶液中均可保持较好的吸收能力。

Li 等^[31]以 SiO₂为前驱体,MTMS 和二甲基二甲氧基硅烷为硅源,通过溶胶-凝胶法和常压干燥技术制备了超柔性疏水亲油凝胶。样品具有良好的柔韧性、疏水性,疏水接触角为 137 °,可用于油水分离应用。经过 2 次吸附-解吸循环后,其机械性能和吸附性能保持不变,可循环利用,凝胶对低粘度油的吸附分离速率可达 2.6 mL/s。

现有的 SiO₂吸油材料制备方法还存在着若干问题,一些改性剂(如 TMCS)会造成环境的污染和设备的腐蚀,需要对疏水改性剂进行深入研究,以发展廉价且环保的原料。大多数 SiO₂吸油材料只能去除水面或水下的油层,因此,必须加强对各种油品如分散油吸附机理的研究。

2.3 含重金属离子污水

SiO₂气凝胶具有比表面积大、孔隙结构规整、可以引入丰富的有机配体等优点,可实现对污水中重金属的高效分离。通常在 SiO₂气凝胶中引入羧基(-COOH)、巯基(-SH)等官能团进行改性来提高 SiO₂气凝胶处理污水中重金属离子的能力。

Faheem 等^[32]以稻壳灰中提取的硅酸钠溶液为前驱体合成了两种 SiO₂气凝胶,考察了添加 TEOS 对 SiO₂气凝胶吸附铅行为的影响。研究发现,添加 TEOS 前后气凝胶都是高度介孔的。未添加 TEOS 气凝胶的表面积、孔径、孔体积和孔隙率分别为 220 m²/g、8.3 nm、0.48 cm³/g 和 69.8%,而添加 TEOS 气凝胶分别为 264 m²/g、8.7 nm、0.56 cm³/g 和 74.9%,其形貌、结构和性能均有所改善,添加 TEOS 气凝胶除铅效果更加优异。

陈海峰^[33]以 TEOS 作为硅源,通过溶胶-凝胶法和常压干燥工艺制备了 SiO₂气凝胶,以 3-氨丙基三乙氧基硅烷(APTES)对其改性,其表面改性基本

原理如图 3 所示。

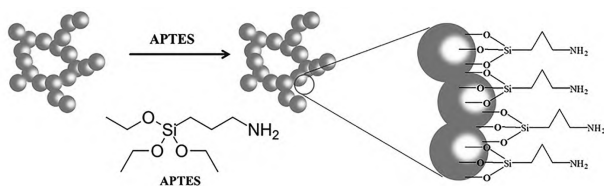


图 3 表面改性基本原理^[33]

Fig. 3 Basic principles of surface modification^[33]

由图可知 APTES 在水解过程中与 SiO_2 气凝胶表面生成丰富的 Si-O-Si 键,使材料界面偶联起来。研究不同改性时间下 APTES 改性 SiO_2 气凝胶对镍离子最大吸附量的影响后发现,表面改性 12 h 后的气凝胶具有最好的吸附性能,其最大吸附量达到 133.47 mg/g。Pornchuti 等^[34]在常压干燥下制备了 SiO_2 气凝胶,进一步用 APTES(氨丙基三乙氧基硅烷)和 EDTA(乙二胺四乙酸)对其进行改性以提高吸附能力。探究了改性 SiO_2 气凝胶对水溶液中铜、镍、铬离子的吸附行为。结果表明,EDTA 改性 SiO_2 气凝胶对重金属的去除效果最好,要优于 APTES 改性和未改性 SiO_2 气凝胶。EDTA 改性 SiO_2 气凝胶对铜、镍和铬的最大吸附量分别为 94.34 mg/g、84.75 mg/g 和 169.49 mg/g。

模拟污水只含有重金属离子污染物,所以使用 SiO_2 气凝胶处理效果均较佳。但是由于不同的化工厂排出的污水成分区别较大,重金属离子可能只是污水中的某几种污染物,当污水中还包含有机物等其他污染物时,就要考虑各污染成分的相互关系^[35-37]。因此,需开发一种新的高效处理重金属离子的方法,以满足成分复杂的污水处理过程^[38-39]。

研究表明,随着循环次数的增加, SiO_2 气凝胶吸附性能基本保持不变,但其吸附容量和吸附速率会逐渐下降,主要原因是储存在孔隙内水分的影响。王柄翔^[40]分别将不同前驱体与 3-硫丙基三甲氧基硅烷(MPTMS)反应制备了含氮、硫功能基的 SiO_2 气凝胶,研究 SiO_2 气凝胶对水体污染物的吸附性能,其中对 Hg^{2+} 最大吸附量为 215.35 mg/g,经过 5 次循环再生使用后,吸附 $\text{Hg}(\text{II})$ 后的再生率仍保持在 91.50 %;阮驰驰^[41]研究了纳米晶纤维素复合 SiO_2 气凝胶对水中污染物的吸附行为,发现气凝胶对亚甲基蓝的最大吸附量为 190.85 mg/g,并且在经历 5 次吸脱附循环后,吸附率仍保持在 60 %左右。

综上所述, SiO_2 气凝胶可以吸附水中污染物一方面是由于其所具有的丰富羟基,能够与水体中的污染物形成氢键,直接增强 SiO_2 气凝胶对水体中污染物的吸附性能;另一方面,通过对 SiO_2 气凝胶的功能化改性,可间接增强其对水体的吸附性能。在 SiO_2 气凝胶中进行甲基($-\text{CH}_3$)、羧基($-\text{COOH}$)等功能化基团改性后能进一步提高其对污染物的吸附能力,从而达到对污染物的选择性吸附。 SiO_2 气凝胶作为吸附剂的循环应用性能还在不断深入研究,提高 SiO_2 气凝胶的水分稳定性是提高循环应用性能的关键。

3 总结与展望

本文综述了制备 SiO_2 气凝胶四个阶段的研究及其在污水处理方面的应用进展,并对其处理过程进行了探讨和总结。尽管 SiO_2 气凝胶材料具有优异的吸附性能,但由于其自身结构和制备方法的局限性,在污水处理方面的应用仍存在一些问題。随着社会的发展,对环境的要求越来越高,对污水处理技术也提出了更高的要求。制备具有优异吸附特性的 SiO_2 气凝胶,使其成为新一代吸附材料,可以通过以下几个方面开展研究:

(1) SiO_2 气凝胶材料主要由 SiO_2 构成,而 SiO_2 是一种不可降解的物质,如果长期使用将会造成二次污染。应对 SiO_2 气凝胶材料的二次污染问题进行深入研究,进行有效回收,从而避免二次污染对环境造成的危害;

(2) 在污水处理过程中, SiO_2 气凝胶材料往往难以实现循环利用。研发能重复使用的 SiO_2 气凝胶材料成为未来发展趋势;

(3) SiO_2 气凝胶材料具有多孔结构和大表面积等特性,可以与其他技术结合提高处理效果。如采用纳米 SiO_2 气凝胶与微波技术结合以提高对污水中有机物的去除率等;

(4) 开发具有可循环再生性能和环境友好性的新型 SiO_2 气凝胶复合材料吸附剂。

参考文献:

- [1] Li K T, Xu L H, Yuan X L, et al. Preparation of self-healing superhydrophobic cotton fabric based on silica aerogel for self-cleaning and oil/water separation [J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2023, 37

- (14):2154-2174.
- [2] Zhai S N, Yu K J, Meng C R, et al. Eco-friendly approach for preparation of hybrid silica aerogel via freeze drying method[J]. *Journal of Materials Science*, 2022, 57(15): 7491-7502.
- [3] Zhang F R, Su D, He J, et al. Methyl modified SiO₂ aerogel with tailored dual modal pore structure for adsorption of organic solvents[J]. *Materials Letters*, 2018, 238(1): 202-205.
- [4] Akhter F, Soomro A S, Inglezakis J V. Silica aerogels; a review of synthesis, applications and fabrication of hybrid composites[J]. *Journal of Porous Materials*, 2021, 28(5): 1-14.
- [5] 鄢林, 杨帆, 罗炫等. 超低密度 SiO₂气凝胶的制备研究[J]. *强激光与粒子束*, 2020, 32(3): 31-35.
- [6] Zhao Y, Li Y, Zhang R B. Silica aerogels having high flexibility and hydrophobicity prepared by sol-gel method[J]. *Ceramics International*, 2018, 44(17):21262-21268.
- [7] 张鑫源, 李淑敏, 夏晨康等. 不同干燥方式对 SiO₂气凝胶物理性能的影响[J]. *应用化工*, 2022, 51(8): 2300-2305, +2310.
- [8] 郑王波. 玄武岩纤维/SiO₂气凝胶复合隔热材料的制备及性能研究[D]. 南京:南京航空航天大学, 2021.
- [9] Huang D M, Shen Y M, Yuan Q, et al. Preparation and characterization of silica aerogel/polytetrafluoroethylene composites[J]. *Materials Research Express*, 2019, 6(11): 115021-115021.
- [10] Iswar S, Malfait J W, Balog S, et al. Effect of aging on silica aerogel properties[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2016, 241: 293-302.
- [11] 姚利萍, 吴明华, 李超等. SiO₂气凝胶微球的制备及其在织物隔热涂层中的应用[J]. *浙江理工大学学报(自然科学)*, 2023, 49(04): 431-439.
- [12] 乔迎晨. 老化及离子改性对 ZrO₂-SiO₂气凝胶高温稳定性的影响[D]. 天津:天津大学, 2018.
- [13] Ömer G, Veyis S, Öyküm B, et al. Adsorption properties and synthesis of silica aerogel-hollow silica microsphere hybrid (sandwich) structure[J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2021, 100(1): 74-88.
- [14] 任思佳, 刘文龙, 廖家轩. 高强度二氧化硅气凝胶的制备及性能研究[J]. *广州化工*, 2023, 51(11): 48-51.
- [15] Ren L F, Sun S B, Dong Q X, et al. Study on Silica Aerogel Modified by Trimethylchlorosilane[J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2022, 2393(1): 012026.
- [16] Liu T, Liu Q, Liu Y, et al. Fabrication of methyl acrylate modified silica aerogel for capture of Cu²⁺ from aqueous solutions[J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2021, 98(2): 1-12.
- [17] Li X H, Yang Z C, Li K F, et al. A flexible silica aerogel with good thermal and acoustic insulation prepared via water solvent system[J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2019, 92(3): 625-661.
- [18] Dai J, Zeng T F; Hu Y H. Effects of Synthesis conditions on the performance of SiO₂ aerogel prepared by CO₂ supercritical drying[J]. *Materials Science Forum*, 2021, 6244(1): 48-57.
- [19] 周颖博. 常压干燥制备柔性疏水 SiO₂气凝胶及其性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2022.
- [20] Li M, Jiang H Y, Xu D. Preparation of sponge-reinforced silica aerogels from tetraethoxysilane and methyltrimethoxysilane for oil/water separation[J]. *Materials Research Express*, 2018, 5(4): 045003.
- [21] Sun D, Li K, Zhou C L, et al. Research of silica aerogels prepared by acidic silica sol under the condition of atmospheric pressure drying[J]. *Journal of Porous Materials*, 2018, 25(2): 341-349.
- [22] Mohseni-Bandpei A, Eslami A, Kazemian H, et al. Enhanced adsorption and recyclability of surface modified hydrophobic silica aerogel with triethoxysilane: removal of cefixime by batch and column mode techniques[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2023, 30(1): 1562-1578.
- [23] Zhou T, Cheng X D, Pan Y L, et al. Mechanical performance and thermal stability of glass fiber reinforced silica aerogel composites based on co-precursor method by freeze drying[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 437(1): 321-328.
- [24] 梁嘉成, 韩昕宏, 李允超. 冷冻干燥法制备稻壳灰基二氧化硅气凝胶及其改性研究[J]. *能源工程*, 2021, (6): 38-43+52.
- [25] Sarvalkar P D, Vadanagekar A S, Karvekar O S, et al. Thermodynamics of azo dye adsorption on a newly synthesized titania-doped silica aerogel by cogelation: A comparative investigation with silica aerogels and activated charcoal[J]. *ACS Omega*, 2023, 8(14): 13285-13299.
- [26] 邓力. 新型二氧化硅气凝胶的制备及水体污染物吸附应用研究[D]. 安庆: 安庆师范大学, 2021.
- [27] Chen K, Feng Q G, Ma D C, et al. Hydroxyl modification of silica aerogel: An effective adsorbent for cationic and anionic dyes[J]. *Colloids and Surfaces A: Physico-chemical and Engineering Aspects*, 2021, 616: 126331.
- [28] El-Shahidy M M, Shalaby A S A, Sheltawy E T S. Oil

- spills clean-up by super hydrophobic organo-modified silica aerogel monoliths treated by different solvents in ambient condition[J]. *Materials Research Express*, 2019, 6(10): 105546.
- [29] Ren J, Zhou J, Kong Y, et al. Development of regular hydrophobic silica aerogel microspheres for efficient oil adsorption[J]. *Langmuir*, 2022, 39(1): 478-486.
- [30] 李亚茹. 超疏水超亲油 SiO_2 气凝胶的制备及其油水分离性能研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2022.
- [31] Li L H, Xu T C, Zhang F P, et al. Preparation of super-flexible silica aerogel and its application in oil-water separation[J]. *Gels* (Basel, Switzerland), 2023, 9(9): 739.
- [32] Faheem A, Rauf A J, Waseem K. TEOS-Doped vs Non-TEOS Silica Aerogels: a Comparative Study of Synthesis, Characterization, Isotherm Studies and Performance Evaluation for Pb (II) Removal from Synthetic Wastewater[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2023, 234(1): 32.
- [33] 陈海锋. 二氧化硅气凝胶的改性研究及应用探索[D]. 广州: 广东工业大学, 2021.
- [34] Pornchuti B, Pongpattananurak B, Sutthiard D, et al. Adsorption of copper, nickel and chromium ions using silica aerogel synthesized by ambient-pressure drying and modified with EDTA[J]. *IOP Conference Series Materials Science and Engineering*, 2020, 778(1): 012133.
- [35] Faheem A, Rauf A J, Ali M P, et al. An extensive comparative study of highly enhanced Pb^{2+} adsorption from synthetic wastewater by organically tailored silica aerogels[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2023, 234(6): 342.
- [36] Wilson S M, Gabriel V A, Tezel F H. Adsorption of components from air on silica aerogels[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2020, 305(C): 110297.
- [37] Tang S Q, Choi S, Nan Y, et al. Adsorption of methyl iodide on reduced silver-functionalized silica aerogel: kinetics and modeling[J]. *AIChE Journal*, 2021, 67(4): 17137.
- [38] Li X, Huang X X, Feng Q G, et al. Surface fabrication of silica aerogels from inorganic precursor achieving elastic and superhydrophobic sponges for oil-water separation[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(5): 110333.
- [39] Soumia B, Said S, Hanane O A, et al. Ambient pressure drying as an advanced approach to the synthesis of silica aerogel composite for building thermal insulation[J]. *Journal of Natural Fibers*, 2022, 19(15): 10142-10156.
- [40] 王柄翔. 二氧化硅复合气凝胶的制备及其对水体污染物的吸附性能研究[D]. 烟台: 鲁东大学, 2023.
- [41] 阮驰驰. CNCs/ SiO_2 气凝胶制备及其对水中污染物的吸附研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2022.