



对位芳纶气凝胶的制备及其孔结构调控

王文召^a, 陈雪飞^b, 杜磊^{a,c}

(浙江理工大学, a. 服装学院; b. 纺织科学与工程学院 (国际丝绸学院); c. 浙江省服装工程技术研究中心, 杭州 310018)

摘要: 针对冷冻干燥条件下气凝胶骨架易坍塌而造成隔热效果差的问题, 配制二甲基亚砜(DMSO)与四丁基氟化铵(TBAF)溶液溶解对位芳纶纤维; 通过改变叔丁醇/水置换液的体系构成来调控气凝胶的孔结构, 制备隔热性能优异的对位芳纶气凝胶, 并对该气凝胶的表观形貌、微观结构、热稳定性以及导热系数进行测试表征。结果表明: 与纯水为置换液相比, 加入叔丁醇可改变冰晶的生长形态, 使得气凝胶内部呈现均匀的三维网状孔结构, 有效改善了其骨架坍塌的问题。随着置换液中叔丁醇体积分数的增大, 气凝胶收缩率先减小后增大, 导热系数呈现相同的趋势; 当叔丁醇体积分数为 50% 时, 气凝胶收缩率最小, 密度为 0.021 g/cm³, 比表面积高达 208.05 m²/g, 导热系数为 0.028 W/(m·K), 热分解温度达 560 ℃。该研究结果可为基于冷冻干燥法的对位芳纶气凝胶孔结构调控提供新思路。

关键词: 对位芳纶; 气凝胶; 冷冻干燥; 叔丁醇; 孔结构

中图分类号: TS151

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2022) 09-0635-07

Preparation of para-aramid aerogel and its pore structure regulation

WANG Wenzhao^a, CHEN Xuefei^b, DU Lei^{a,c}

(a. School of Fashion Design & Engineering; b. College of Textile Science and Engineering (International Institute of Silk); c. Zhejiang Provincial Research Center of Fashion Engineering Technology, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: In order to overcome the problem of poor thermal insulation caused by easiness to collapse of aerogel skeleton under freeze-drying conditions, dimethyl sulfoxide (DMSO) and tetrabutylammonium fluoride (TBAF) solutions were prepared to dissolve para-aramid fibers. The pore structure of aerogel was regulated by altering the composition of tert-butyl alcohol/water replacement fluid, and para-aramid aerogels with excellent thermal insulation properties were prepared. The apparent morphology, microstructure, thermal stability, and thermal conductivity of the prepared aerogel were then characterized. The results showed that compared with the water exchange liquid, the addition of tert-butyl alcohol can change the growth morphology of ice crystals, making the interior of aerogel present a uniform three-dimensional reticulated pore structure and further improving the collapse of skeleton. With the increase of volume fraction of tert-butyl alcohol in the exchange liquid, the shrinkage rate of aerogel decreased first and then increased, and the thermal conductivity showed the same trend. When the volume fraction of tert-butyl alcohol was 50%, the shrinkage rate of aerogel was the minimum, and the apparent

收稿日期: 2022-02-04 网络出版日期: 2022-05-09

基金项目: 浙江理工大学基本科研业务费专项资金项目 (2021Q056)

作者简介: 王文召 (1993—), 男, 河南南阳人, 硕士研究生, 主要从事芳纶气凝胶热防护方面的研究。

通信作者: 杜磊, E-mail: dulei@zstu.edu.cn

density was 0.021 g/cm^3 . The specific surface area was up to $208.05 \text{ m}^2/\text{g}$, the thermal conductivity coefficient was $0.028 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, and the thermal decomposition temperature was $560 \text{ }^\circ\text{C}$. The results of this study can provide a new idea for pore structure regulation of para-aramid aerogel by freeze-drying method.

Key words: para-aramid; aerogel; freeze-drying; tert-butyl alcohol; pore structure

0 引言

气凝胶因具有密度小、孔隙率高以及导热系数低等优点被广泛用于隔热、隔音、过滤等领域^[1-2]。常用的无机二氧化硅气凝胶与有机纤维素气凝胶,由于较差的机械强度和环境耐受性,其应用范围受到了制约。利用高性能纤维制备气凝胶成为了近年来的研究热点,其中对位芳纶备受关注^[3-4]。

气凝胶的制备主要包括溶解、凝胶化、溶剂置换和干燥四个流程^[5]。除材料本身影响外,溶解体系的选择、凝胶化时长和置换体系构成以及干燥工艺等,均直接影响气凝胶材料的结构与性能^[6]。四丁基氟化铵(TBAF)和二甲基亚砜(DMSO)溶液可有效溶解对位芳纶纤维,后续经过凝胶化形成湿凝胶,再通过溶剂置换和干燥可制得气凝胶^[7]。

冷冻干燥可在真空条件下将冻结的溶剂直接升华去除,将表面张力较大的气/液界面替换为表面张力更小的气/固界面,更好地保存气凝胶内部的孔结构^[8-9]。但纯水作为置换液,因较大的表面张力,干燥过程中湿凝胶会受到较大毛细管力,导致气凝胶骨架结构的坍塌^[10]。通过改变置换液体系构成,可有效降低表面张力。在众多溶剂中,叔丁醇(TBA)具有较高的蒸汽压、较低的表面张力和熔点,因此常被单独或与水混合后作为冷冻介质使用^[11-13]。Wang等^[14]在利用冷冻干燥方法制备纳米纤维素气凝胶时,发现将TBA作为置换液有利于气凝胶网络结构的保存,气凝胶收缩问题得到有效解决。彭黎莹等^[15]在以TBA/水为置换液制备聚酰亚胺气凝胶时,发现改变置换液中TBA/水的比例,可获得不同孔径大小的气凝胶结构。

本文以对位芳纶纤维(Kevlar 29)为原材料、DMSO/TBAF为溶解液,经TBA/水置换液置换后,利用冷冻干燥方法制备对位芳纶气凝胶;分析不同体积分数的TBA溶液对气凝胶收缩率、形貌结构、比表面积、导热系数和隔热性能的影响。以期通过改变置换液体系构成,实现冷冻干燥条件下的气凝胶孔结构调控。

1 实验部分

1.1 实验材料与试剂

对位芳纶(Kevlar 29)纤维购自美国杜邦有限公司;四丁基氟化铵(TBAF,纯度98%)、叔丁醇(TBA,纯度99%)、氯化钙(CaH_2 ,纯度95%)购自上海麦克林生化有限公司;二甲基亚砜(DMSO,纯度99%)购自上海阿拉丁生化有限公司;纯水(电导率 $\leq 2 \mu\text{S}/\text{cm}$)购自杭州娃哈哈集团有限公司。上述所有化学品均未进一步纯化。

1.2 实验方法

1.2.1 芳纶纤维溶解

将Kevlar 29纤维剪成1 mm长,依次用纯水和无水乙醇超声清洗30 min。将清洗后的纤维置于干燥箱,在 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥3 h备用。将过量 CaH_2 加入DMSO中,搅拌48 h以去除DMSO中水分,之后离心去除 CaH_2 备用。由于TBAF在空气中极易吸水,因此以TBAF一次称取量为参考,配置质量比为 $m(\text{TBAF}):m(\text{DMSO})=1:11$ 溶解液。称取1%(相对TBAF质量)的Kevlar 29纤维加入溶液,并在 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下持续搅拌2 h,直至纤维完全溶解。

1.2.2 凝胶化和溶剂置换

将上述溶液倒入模具中,并置于 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 恒温箱24 h,以促进溶液凝胶化。将TBA与水按比例混合,配置体积分数分别为25%、50%、75%和100% TBA作为置换液,将湿凝胶放入各置换液中进行置换,依次编号为P25、P50、P75和P100。另将放入纯水中置换的湿凝胶作为对照组,记为P0。置换液每8 h更换一次,并测量置换液电导率,直至其电导率不再发生变化为止。

1.2.3 对位芳纶湿凝胶干燥

将置换完成的湿凝胶先置于超低温冰箱($-80 \text{ }^\circ\text{C}$)中冷冻12 h。随后置于冷冻干燥机(LABCONCO, Free-Zone 2.5 L, 美国)中干燥48 h,以制备对位芳纶气凝胶。冷冻温度设定为 $-84 \text{ }^\circ\text{C}$,真空条件为5 Pa。

1.3 测试与表征

1.3.1 气凝胶的形貌观察

利用扫描电子显微镜(SEM, ZEISS, ULTRA 55, 德国)观测气凝胶微观形貌;测试时加速电压为 3 kV,测试前使用离子溅射仪对气凝胶表面进行镀金处理(20 mA, 100 s)。

1.3.2 气凝胶密度、孔隙率分析

利用电子天平(舜宇恒平, FA 2004, 中国)测量气凝胶的质量;利用游标卡尺(DELIXI, DVC S1, 中国)和厚度仪(EVERTE, AWT-CHY01, 中国)分别测量湿凝胶和气凝胶的直径和厚度,并计算其体积、密度和孔隙率。数据均测量 5 次并求均值。

孔隙率 P 计算公式为:

$$P/\% = \left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_b}\right) \times 100$$

其中: ρ_a 为气凝胶表观密度, ρ_b 为气凝胶骨架密度(实际为对位芳纶纤维密度,即 1.440 g/cm³)。

1.3.3 气凝胶比表面积及孔径测试

将制备的气凝胶剪碎为小块,采用全自动气体吸附仪器系统(MICROMERITICS, ASAP 2460, 美国)在液氮(N₂, 77 K)条件下测试气凝胶比表面积(BET)、孔径分布等信息,测试前设置脱气条件 6 h、100 °C。

1.3.4 气凝胶热稳定测试

利用热重分析仪(HITACHI, STA 7200, 日本)测试气凝胶分解速率和分解温度。将样品在 70 °C 环境的烘箱中干燥 1 h;再将其置于管式炉中进行高温灼烧,此过程在氮气氛围下进行,设置升温速率为 10 K/min,升温范围 30~900 °C。

1.3.5 气凝胶隔热性能测试

利用导热系数仪(HOT DISK, TPS 2500 S, 瑞典)测量气凝胶导热系数,采用瞬态平面热源法,试样尺寸 40 mm×40 mm、厚度为 3 mm,测试温度为 294 K,采样时间为 3 s,每个样采集 3 个点取平均值。

使用加热光源对气凝胶和聚苯乙烯挡板(PS 片)照射相同的时间,利用手持红外热成像仪(FLUKE, Ti400, 美国)观测 PS 挡板表面热分布场,以验证气凝胶的隔热效果。

2 结果和分析

2.1 不同体积分数 TBA 对湿凝胶干燥前后收缩率的影响

通过研究湿凝胶干燥前后的收缩率变化,进一步分析不同体积分数的 TBA 置换液对对位芳纶气

凝胶骨架收缩的影响,结果如图 1 所示。纯水作为对照组,置换后湿凝胶体积为初始体积的 52.73%;经不同体积分数 TBA 置换液置换后的湿凝胶,体积占初始体积的比值分别为 57.94%、60.72%、61.08%和 81.22%。分析湿凝胶干燥后的体积变化数据可知,经纯水置换的湿凝胶,干燥后收缩现象最为严重,体积仅为初始体积的 22.5%。含 TBA 成分的置换液置换后的湿凝胶,干燥后体积占初始体积的比值分别为 54.56%、54.96%、53.40%和 61.85%。相比于纯水置换后制备的气凝胶,含 TBA 成分的置换液置换后制备的气凝胶,收缩现象得到明显改善。

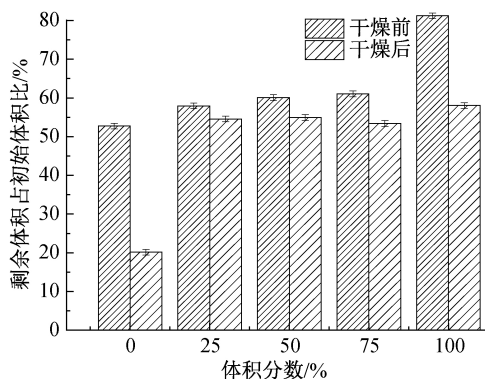


图 1 不同体积分数 TBA 置换后的湿凝胶干燥前后体积变化直方图

2.2 对位芳纶气凝胶形貌分析

2.2.1 气凝胶宏观形貌分析

湿凝胶经 TBA/水置换液置换后,采用冷冻干燥制备的对位芳纶气凝胶宏观照片如图 2。从图 2(a)可见,纯水置换并干燥后的气凝胶收缩严重,呈粗糙硬块状。图 2(b)—(d)分别展示了体积分数为 25%、50%和 75%TBA 置换并干燥后的样品形貌,气凝胶样品表面形貌均匀,无明显收缩。如图 2(e)为 100%TBA 置换并干燥后的气凝胶,试样表面出现断裂、形貌较差。该现象可归因于 TBAF 在 100%TBA 置换液中的溶解度有限,湿凝胶内部残余少量 TBAF,干燥过程产生的毛细管力,导致了气凝胶骨架的破裂。

2.2.2 气凝胶微观形貌分析

经 TBA/水置换并干燥后的对位芳纶气凝胶 SEM 如图 3。从图 3 可见,经纯水置换并干燥后的气凝胶微观结构如图 3(a)和图 3(f)所示,其内部有不规则孔洞,且纤维较粗。经 25%TBA 置换并干燥后的气凝胶微观结构如图 3(b)和图 3(g)所示,内部纤维逐渐变细,孔洞增多。经 50%TBA 置换并干燥后的气凝胶微观结构如图 3(c)和图 3(h)所示,

结构改善明显,孔结构由松散变紧密,孔大小趋于均匀。而使用 75%TBA 置换并干燥后的气凝胶微观结构如图 3(d)和图 3(i)所示,发现气凝胶内部孔径均匀度开始变差。当使用 100%TBA 置换并干燥后气凝胶微观结构如图 3(e)和图 3(j)所示,气凝胶内部纤维继续变粗,孔壁变厚。这是因为 TBA 的

加入会改变湿凝胶的结晶形态,促使气凝胶内部网状结构形成;当置换液为 100%TBA 时,冷冻形成的冰晶会相互挤压产生不规则的孔结构^[16-17]。实验发现,通过组合 TBA 和纯水两种溶剂,可以获得结构均匀的气凝胶,其三维网络结构明显优于纯水或者 TBA 单独使用时所制备的气凝胶。

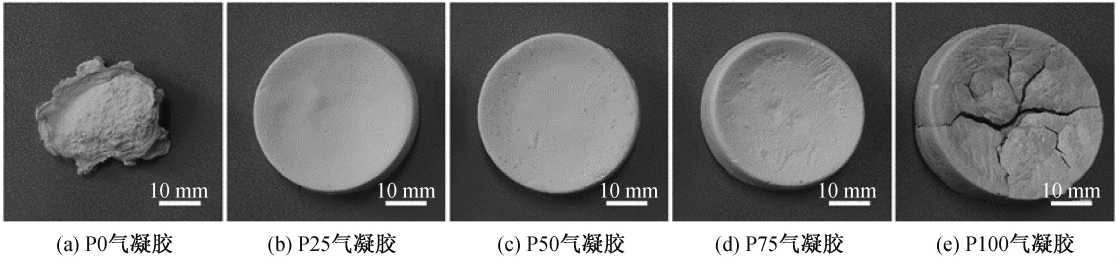


图 2 干燥后的气凝胶实物图

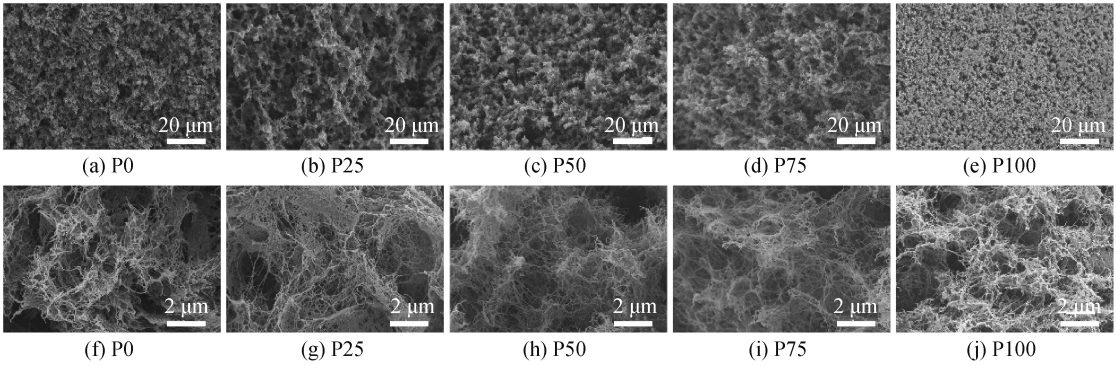


图 3 不同体积分数 TBA 置换液置换、干燥后的气凝胶 SEM 图

2.3 对位芳纶气凝胶密度及比表面积、孔径分析

2.3.1 密度

通过测量和计算得出气凝胶密度变化曲线如图 4。从图 4 可见,气凝胶密度随着 TBA 体积分数的增加,出现先减小后增大的趋势。TBA 体积分数为 50%时,气凝胶密度最小,为 0.021 g/cm³;随着 TBA 体积分数进一步增加,气凝胶密度随之增大;当 TBA 体积分数为 100%时,密度达到最大值,为 0.041 g/cm³。造成该现象的原因为:TBA 的加入会促进针状冰晶的形成,在升华干燥过程中针状冰晶有利于降低毛细管压力,避免气凝胶内部结构坍塌,进而使气凝胶保持良好的三维网状结构^[18-19]。同时冰晶升华后会留下大量的孔道,可提高气凝胶的孔隙率,降低气凝胶密度。当置换液中 TBA 体积分数超过 50%时,对 TBAF 置换能力开始下降,残留的 TBAF 破坏了孔结构的形成,导致了气凝胶密度的增大。将直径 5 cm、厚度 1 cm、质量仅为 0.417 g 的气凝胶放置于花瓣上,如图 5 所示,观察到气凝胶未使花瓣变形,可见经 TBA/水置换并干燥所制得的对位芳纶气凝胶,具有质量轻、密度小的特点。

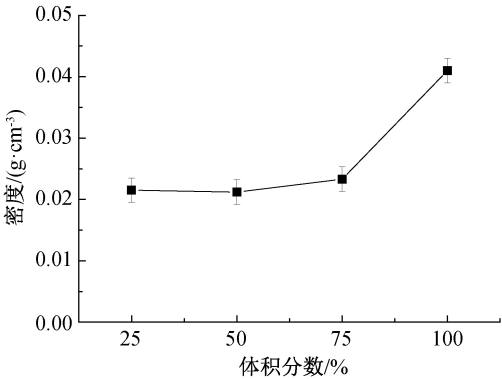


图 4 气凝胶密度与 TBA 体积分数关系

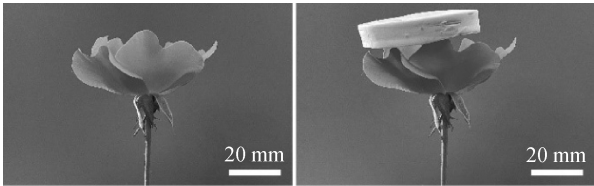


图 5 气凝胶放置花瓣上实物图

2.3.2 比表面积、孔径

经过测试和计算分析的气凝胶比表面积和孔隙率见表 1。由表 1 可知,气凝胶比表面积随 TBA 体

积分数的增大,呈现先增大后减小的趋势。含 TBA 的置换液置换并干燥后的气凝胶比表面积远大于纯水置换并干燥后的气凝胶比表面积。置换液中 TBA 体积分数在 25%~75% 时,气凝胶孔隙率高达 99.60% 以上、比表面积大小在 200.11~219.77 m²/g;当 TBA 体积分数为 100% 时,虽然气凝胶出现破裂,但内部孔隙率仍高达 90.05%。这说明置换液中加入 TBA 可有效提高气凝胶的比表面积和孔隙率。

| 表 1 不同置换液组分下制备气凝胶孔隙率和比表面积 | | | | |
|---------------------------|---------|-------|--|---------|
| 样品编号 | 置换溶液 | 孔隙率/% | BET/(m ² ·g ⁻¹) | 平均孔径/nm |
| P0 | 纯水 | 67.89 | 118.63 | 16.58 |
| P25 | 25%TBA | 99.62 | 200.41 | 14.13 |
| P50 | 50%TBA | 99.63 | 208.05 | 16.17 |
| P75 | 75%TBA | 99.60 | 219.77 | 18.43 |
| P100 | 100%TBA | 90.05 | 200.11 | 17.98 |

对位芳纶气凝胶的氮气吸附—脱附曲线如图 6。从图 6 可以看出,该曲线属于Ⅳ型吸附等温线,并有明显的 H3 型滞留回环,表明制备的对位芳纶气凝胶为狭缝孔状的多孔材料,内部含有大量介孔。气凝胶孔径的分布情况如图 7 所示,从图 7 可见 TBA/水置换并干燥后的对位芳纶气凝胶其孔径分布在 2~68 nm,大部分孔径分布在 2~20 nm。当 TBA 体积分数为 25% 时,平均孔径为 14.13 nm;当 TBA 体积分数增大至 50% 时,平均孔径为 16.17 nm;当 TBA 体积分数增大至 75% 时,气凝胶平均孔径为 18.43 nm;当置换液完全替换为 100% TBA 时,平均孔径减小为 17.98 nm。造成上述现象的原因在于:随着 TBA 体积分数增大,冷冻后形成的冰晶尺寸随之增大,干燥后气凝胶孔径也会随之增大。

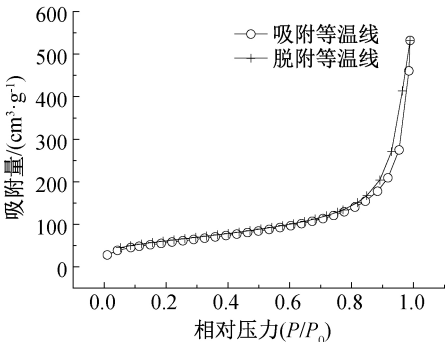


图 6 气凝胶等温吸附脱附曲线

2.4 对位芳纶气凝胶热稳定性及隔热性能分析

2.4.1 气凝胶导热系数分析

采用 TBA/水置换并干燥后的气凝胶导热系数分析结果如图 8 所示。从图 8 可见,导热系数整体

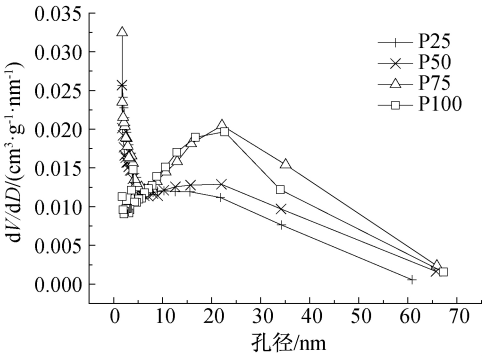


图 7 气凝胶的孔径分布

变化随 TBA 体积分数的增大,呈现先减小后增大的趋势。TBA 体积百分数为 25% 时,导热系数为 0.033 W/(m·K);当 TBA 体积分数为 50% 时,导热系数最低,为 0.028 W/(m·K);当 TBA 体积分数增大至 75% 时,导热系数随之增大,为 0.035 W/(m·K);置换液为 100% TBA 时,导热系数达到最大值,为 0.041 W/(m·K)。其现象归因于:气凝胶的导热系数主要受密度和比表面积影响,气凝胶孔隙率一定时,导热系数会随孔径尺寸的增加而增大。在 20 ℃ 相同测试条件下,制备的对位芳纶气凝胶导热系数在 0.028~0.041 W/(m·K) 之间,与静止空气的导热系数(0.027 W/(m·K))相近^[20],说明经过 TBA/水置换液调控后的对位芳纶气凝胶具有较好的隔热性能。

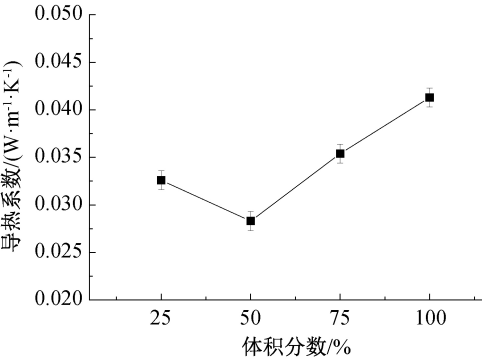


图 8 不同体积分数 TBA 对气凝胶导热系数影响曲线

2.4.2 热稳定性分析

经 TBA/水置换并干燥后的对位芳纶气凝胶热分解曲线如图 9 所示。从图 9 可见,对位芳纶气凝胶与 Kevlar 29 纤维具有相似的热降解行为,二者的热分解温度分别为 520 ℃ 和 540 ℃。图 9 中除 P100 的热分解曲线分解时呈现多个失重台阶外,其他三条曲线走势平稳,分解趋势和速率基本相同;其主要原因可能是,TBAF 在 TBA 中溶解度有限,致使干燥后的气凝胶内部含有未完全析出的 TBAF,其热稳定性下降。

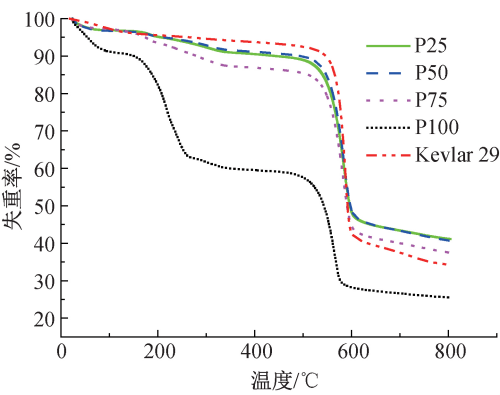


图9 气凝胶和PPTA纤维的热分解曲线

2.4.3 隔热性能分析

将气凝胶 P50 放置于距离热源(加热灯)1 cm 远的铁架台上,气凝胶试样后放置与其直径相同的 PS 薄片(该薄片距离气凝胶 2 cm,距离加热灯 3 cm)。将热源分别对准未放置气凝胶的和放置气凝胶的 PS 薄片,进行相同时间间隔 1、5、10、30 min

和 45 min 的烘烤;利用红外热成像仪观测 PS 薄片表面的热场分布,验证气凝胶的隔热效果。

放置 P50 气凝胶的 PS 薄片表面温度变化如图 10 所示,从图 10 可以看出:当加热达到稳定时,热源表面温度为 215 ℃,此时距离热源仅为 3 cm 的 PS 薄片在不足 1 min 的时间内融化变形;而放置气凝胶块的 PS 薄片在相同的时间内烘烤无任何变化,继续加热烘烤 45 min,PS 片仍无任何的收缩。红外热成像仪观测到热源、气凝胶块和 PS 片表面的温度变化如图 10(e)所示。在加热的 1 min 时间后,热源表面温度为 205.4 ℃,PS 表面温度为 51.9 ℃;加热 5 min 后,PS 表面温度有小幅升高,至 58.3 ℃;持续加热 45 min 后,PS 表面温度为 59.1 ℃,最终热源和 PS 片两者表面的温差在 145 ℃ 左右。这说明对位芳纶气凝胶在高温下可有效阻止热量升高,具有良好的隔热效果。

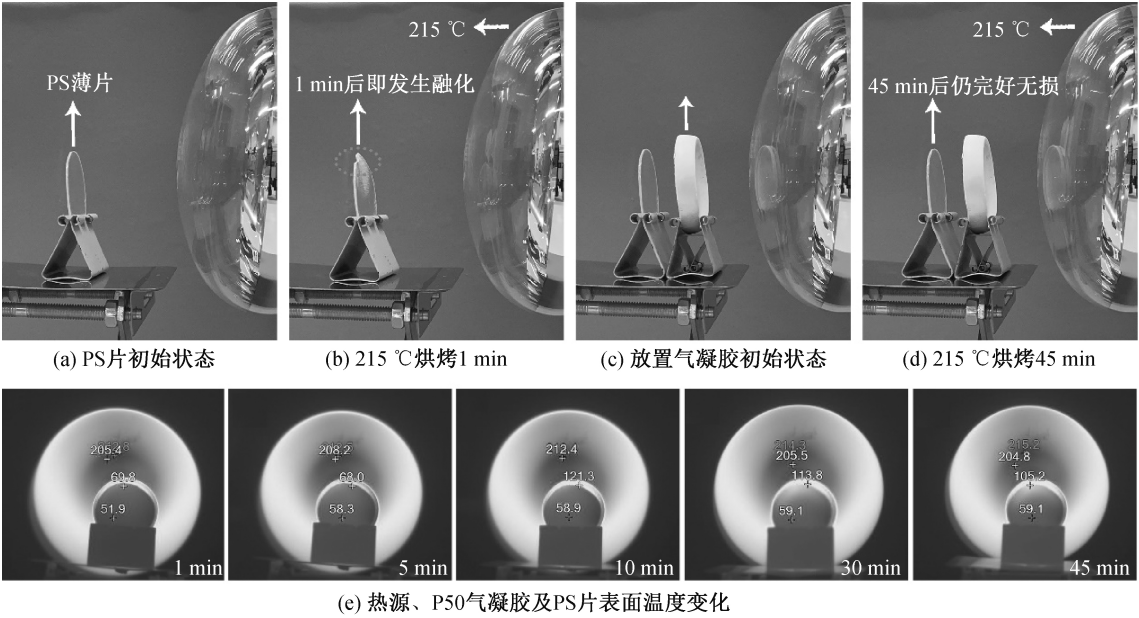


图10 P50 气凝胶及 PS 片在 215 ℃下表面温度变化红外图

3 结 论

本文以对位芳纶纤维(Kevlar 29)为原材料,质量比为 $m(\text{TBAF}):m(\text{DMSO})=1:11$ 的二甲基亚砷和四丁基氟化铵为溶解体系,经凝胶化和 TBA/水置换,利用真空冷冻干燥成功制备了对位芳纶气凝胶,所得主要结论如下:

a) TBA/水作为置换液可以改变冰晶生长形态,促进气凝胶三维网状结构形成,减少干燥过程中气凝胶的收缩。通过调节 TBA 在置换液中的体积分数,可以获得具有不同孔结构的气凝胶。

b) 经 TBA/水置换并干燥的气凝胶较纯水置换并干燥的气凝胶,收缩率减小、孔隙率和比表面积明显增大,气凝胶内部形成孔径均匀的三维网络结构。经 BET 分析及吸附-脱附曲线得出,气凝胶内部的孔径大小属于介孔,平均孔径分布在 14~19 nm;比表面积在 200.11~219.77 m^2/g ;孔隙率高达 99.6%;导热系数在 0.028~0.041 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,且随 TBA 体积分数的增大,出现先减小后增大趋势。

c) 当置换液的 TBA 体积分数为 50% 时,制备的气凝胶收缩率最小,密度为 0.021 g/cm^3 ,比表面积为 208.05 m^2/g ,导热系数为 0.028 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,

热分解温度达 560 ℃,具有良好的热稳定性。

参考文献:

- [1] Qin H F, Zhang Y F, Jiang J G, et al. Multifunctional superelastic cellulose nanofibrils aerogel by dual ice-templating assembly [J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(46): 2106269.
- [2] Venkataraman M, Mishra R, Militky J, et al. Aerogel based nanoporous fibrous materials for thermal insulation [J]. *Fibers and Polymers*, 2014, 15(7): 1444-1449.
- [3] Xie C J, He L Y, Shi Y F, et al. From monomers to a lasagna-like aerogel monolith: an assembling strategy for aramid nanofibers[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(7): 7811-7824.
- [4] Yang B, Wang L, Zhang M Y, et al. Fabrication, applications, and prospects of aramid nanofiber [J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(22): 2000186.
- [5] Zhenzong S, Satoko O. Preparation of p-aramid aerogels using supercritical CO₂[J]. *纖維学会誌*, 2014, 70(10): 233-239.
- [6] Zaman A, Huang F, Jiang M, et al. Preparation, properties, and applications of natural cellulosic aerogels: A review[J]. *Energy and Built Environment*, 2020, 1(1): 60-76.
- [7] Du L, Tabata I, Hirogaki K. A New Nanoporous Aramid Fiber Aerogel[J]. *Sen'i Gakkaishi*, 2014, 70(9): 197-202.
- [8] Omura T, Imagawa K, Suzuki T, et al. Morphology control of porous cellulose particles by tuning the surface tension of media during drying[J]. *Langmuir*, 2018, 34(50): 15490-15494.
- [9] Wang Y J, Cui Y, Shao Z Y, et al. Multifunctional polyimide aerogel textile inspired by polar bear hair for thermoregulation in extreme environments[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 390: 124623.
- [10] Gupta S, Martoia F, Org  as L, et al. Ice-templated porous nanocellulose-based materials: Current progress and opportunities for materials engineering[J]. *Applied Sciences*, 2018, 8(12): 2463.
- [11] Teagarden D L, Baker D S. Practical aspects of lyophilization using non-aqueous co-solvent systems[J]. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 2002, 15(2): 115-133.
- [12] Li C L, Deng Y J. A novel method for the preparation of liposomes: Freeze drying of monophasic solutions[J]. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 2004, 93(6): 1403-1414.
- [13] Wu G Z, Bing N C, Li Y F, et al. Three-dimensional directional cellulose-based carbon aerogels composite phase change materials with enhanced broadband absorption for light-thermal-electric conversion[J]. *Energy Conversion and Management*, 2022, 256: 115361.
- [14] Wang X Y, Zhang Y, Jiang H, et al. Tert-butyl alcohol used to fabricate nano-cellulose aerogels via freeze-drying technology [J]. *Materials Research Express*, 2017, 4(6): 065006.
- [15] 彭黎莹, 王怡星, 吉剑奇, 等. 冷冻干燥制备聚酰亚胺气凝胶微观形态的调控[J]. *高分子材料科学与工程*, 2018, 34(9): 115-119.
- [16] Iwasaki K, Fujiyama T. Light-scattering study of clathrate hydrate formation in binary mixtures of tert-butyl alcohol and water[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1977, 81(20): 1908-1912.
- [17] 徐春霞, 降帅, 韩阜益, 等. 纤维素纳米纤维气凝胶制备及其对亚甲基蓝的吸附性能[J]. *纺织学报*, 2019, 40(10): 20-25.
- [18] Ni N N, Tesconi M, Tabibi S E, et al. Use of pure t-butanol as a solvent for freeze-drying: A case study[J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2001, 226(1/2): 39-46.
- [19] Lu Z Q, Su Z P, Song S X, et al. Toward high-performance fibrillated cellulose-based air filter via constructing spider-web-like structure with the aid of TBA during freeze-drying process[J]. *Cellulose*, 2018, 25(1): 619-629.
- [20] Graczykowski B, El Sachat A, Reparaz J S, et al. Thermal conductivity and air-mediated losses in periodic porous silicon membranes at high temperatures [J]. *Nature communications*, 2017, 8(1): 1-9.

(责任编辑:刘国金)