

# 具有气凝胶结构特征的 C/SiO<sub>2</sub> 和 C/SiC 复合材料研究进展

何 飞<sup>1,2</sup>, 李 亚<sup>1,2</sup>, 骆 金<sup>1,2</sup>, 方旻翰<sup>1,2</sup>, 赫晓东<sup>1,2</sup>

(哈尔滨工业大学 1. 特种环境复合材料技术国防科技重点实验室; 2. 复合材料与结构研究所, 哈尔滨 150080)

**摘 要:** 具有气凝胶结构特征的 C/SiO<sub>2</sub> 和 C/SiC 复合材料因其多样的结构存在形式和多孔、轻质、耐高温等特性, 在高温隔热、吸附、催化、储氢、光电等多种领域具有广泛的应用前景和研究价值。依据硅源与碳源的不同引入方式, 本文综述了采用共聚法、浸入法和聚合物先驱体热解法制备的具有气凝胶结构特征的 C/SiO<sub>2</sub> 和 C/SiC 复合材料的研究现状。借助碳材料与 SiO<sub>2</sub> 两者间的相对存在形式, 探讨了这三种工艺方法制备 C/SiO<sub>2</sub> 和 C/SiC 复合材料的工艺特点, 分析了材料所呈现的组织结构特征、合成机理和性能特点, 并对其潜在的应用前景进行了展望。硅与碳之间多样的复合方式使 C/SiO<sub>2</sub> 和 C/SiC 复合材料呈现出多样的材料特征和特性, 为相关研究开辟了新的方向。

**关 键 词:** C/SiO<sub>2</sub> 复合材料; C/SiC 复合材料; 气凝胶; 溶胶-凝胶法; 制备; 综述

中图分类号: TB303; TB332; TB34 文献标识码: A

## Development of SiO<sub>2</sub>/C and SiC/C Composites Featuring Aerogel Structures

HE Fei<sup>1,2</sup>, LI Ya<sup>1,2</sup>, LUO Jin<sup>1,2</sup>, FANG Min-Han<sup>1,2</sup>, HE Xiao-Dong<sup>1,2</sup>

(1. Key Laboratory of Science and Technology on Advanced Composites, Harbin Institute of Technology, Harbin 150080, China; 2. Center for Composite Materials, Harbin Institute of Technology, Harbin 150080, China)

**Abstract:** C/SiO<sub>2</sub> and C/SiC composites featuring the structures of aerogels possess diverse structural characteristics. Due to their unique properties, such as porosity, low density and high temperature resistance, C/SiO<sub>2</sub> and C/SiC composites can be widely applied in the fields including high temperature thermal insulation, absorption, catalysis, hydrogen storage, and photoelectricity. In this paper, an overview of the literature is presented on C/SiO<sub>2</sub> and C/SiC composites featuring aerogel structures. According to the introducing methods of silicon and carbon sources, these composites can usually be synthesized by three methods: co-polymerization, impregnation and polymeric precursor pyrolysis. The technological characteristics of the three methods are discussed in accordance with relative existence between carbon and silica. Meanwhile, the characteristics of microstructures, crosslinking mechanisms and the physical properties are analyzed. Some researchful proposals for further developments are proposed. In our opinions, the diverse methods of compositing carbon and silicon result in various characteristics and properties of C/SiO<sub>2</sub> and C/SiC composites, which expands relevant research fields.

**Key words:** carbon-silica composites; carbon-silicon carbide composites; aerogels; Sol-Gel method; preparation; review

气凝胶是一类由纳米颗粒构成并呈现三维网络骨架结构的多孔固体材料<sup>[1]</sup>。由于构成骨架的固体

收稿日期: 2016-06-16; 收到修改稿日期: 2016-08-30

基金项目: 特种环境复合材料技术国防科技重点实验室开放基金(9140C490208140C49003)

Key Laboratory Opening Funding of Key Laboratory of Science and Technology on Advanced Composites (9140C490208140C49003)

作者简介: 何 飞(1978-), 男, 副教授. E-mail: hefei@hit.edu.cn

通讯作者: 赫晓东, 教授. E-mail: hexd@hit.edu.cn

颗粒和孔隙结构均为纳米量级,因而这一独特结构使气凝胶呈现出如低密度、高孔隙率、高比表面积、低热导率、高透过率和高吸附率等特征和性能,并可作为光学传感器、隔热材料、隔声材料、催化剂及载体、吸附剂、电极材料和惯性约束聚变靶材等使用,具有广泛的应用前景<sup>[1-8]</sup>。

除了单组份气凝胶材料以外,二元或多元气凝胶则是结合不同组分间的优点形成具有新特性的复合气凝胶材料。其中, C/SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶材料是研究较多并具有丰富复合结构形式的一类材料。根据应用背景的不同,该复合材料可在保持某一组元特性的同时,通过引入另一组元提高单一组元材料的性能。比如,在 SiO<sub>2</sub> 气凝胶中引入碳源作为红外遮光剂,可以提高 SiO<sub>2</sub> 气凝胶的抗辐射能力<sup>[9]</sup>;在活性炭中引入 SiO<sub>2</sub> 气凝胶可以提高材料的吸附率<sup>[10]</sup>等等。若对 C/SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶材料进行高温烧结,经碳热还原(carbothermal reduction)反应,可转化为 C/SiC 复合材料<sup>[11]</sup>或 SiC 单体材料<sup>[12]</sup>。基于此方法获得的具有气凝胶结构特征的 SiC 材料,除保持 SiC 本身的高硬度、高抗热震能力、高热导率、高热稳定性等特点外,还具有高孔隙率、高比表面积等多孔材料的特征,因而可在结构陶瓷、催化剂载体和过滤器等领域得以应用<sup>[12-13]</sup>。

通常,基于溶胶-凝胶法制备的 C/SiO<sub>2</sub> 和 C/SiC 复合材料具有气凝胶材料的结构特征。碳化前,借助于均匀分布的单元或二元溶胶胶体颗粒实现硅元素与碳元素的复合。一般而言, SiO<sub>2</sub> 常以有机硅氧烷为先驱体经水解缩聚后形成的 SiO<sub>2</sub> 溶胶方式引入。而对于碳源的引入,由于碳材料的多样性,如催

化丝状碳(catalytic filamentous carbon, CFC)、Sibunit 碳、颗粒状碳黑(granular carbon black)、活性炭(activated carbon)、碳编织体(carbon weave)、碳毡(carbon felt)<sup>[14]</sup>以及由有机聚合物提供的碳源<sup>[15]</sup>等,碳的引入呈现出复杂的形式。根据硅源与碳源引入方式的不同,本文将基于溶胶-凝胶法制备的具有气凝胶材料结构特征的 C/SiO<sub>2</sub> 和 C/SiC 复合材料的制备方式主要分为三类,即共聚法(co-polymerization)、浸入法(impregnation)和聚合物先驱体热解法(polymeric precursors pyrolysis)。

## 1 共聚法

共聚法是指硅源和碳源分别以 SiO<sub>2</sub> 溶胶和有机溶胶的形式引入,经均匀混合、凝胶和干燥后,形成有机-SiO<sub>2</sub> 气凝胶,再经高温烧结获得 C/SiO<sub>2</sub> 和 C/SiC 复合材料。该方法通常采用有机硅氧烷醇盐为先驱体配制 SiO<sub>2</sub> 溶胶,而碳源通常以间苯二酚(resorcinol, R)和甲醛(formaldehyde, F)聚合物先驱体的形式引入,经水解和缩聚后形成间苯二酚-甲醛(resorcinol-formaldehyde, RF)溶胶。凝胶后,形成的混合凝胶中有机骨架与 SiO<sub>2</sub> 骨架相互交叉缠绕,但通常这两种网络骨架之间并无化学键连接。由于 RF 气凝胶的溶胶-凝胶过程相较于 SiO<sub>2</sub> 十分缓慢<sup>[16-18]</sup>,因而 RF 与 SiO<sub>2</sub> 凝胶形成时间的不同往往会在 SiO<sub>2</sub> 凝胶骨架表面形成 RF 凝胶。为了更好地获得均匀的 RF-SiO<sub>2</sub> 气凝胶,通常采用分别溶胶再混合凝胶的方法制备 RF-SiO<sub>2</sub> 气凝胶。图 1 给出了 RF-SiO<sub>2</sub> 气凝胶的形成过程及其向 SiC 气凝胶的转变示意图<sup>[12]</sup>。

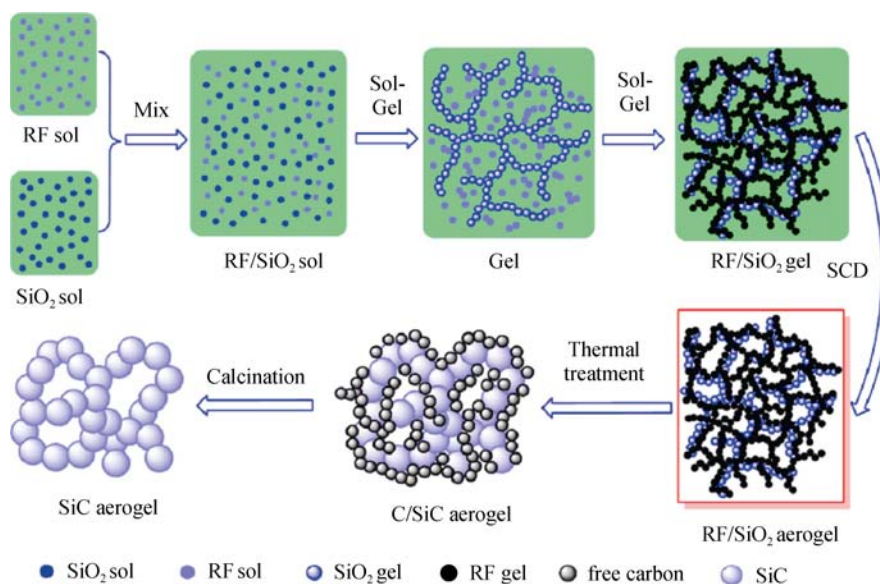


图 1 RF-SiO<sub>2</sub> 气凝胶的形成过程及其向 SiC 气凝胶的转变示意图<sup>[12]</sup>

Fig. 1 Formation of RF-SiO<sub>2</sub> aerogel and its transformation to SiC aerogel<sup>[12]</sup>

基于上述考虑,当采用正硅酸乙酯(tetraethoxysilane, TEOS)为先驱体水解得到 SiO<sub>2</sub> 溶胶,加入到事先配制的 RF 溶胶中,可以获得均匀的混合溶胶。混合溶胶经凝胶、干燥后获得 RF/SiO<sub>2</sub> 气凝胶,随后在惰性气体保护下热解得到 C/SiO<sub>2</sub> 气凝胶材料<sup>[11-12,19-20]</sup>。TEOS 加入 RF 溶胶能明显缩短体系的凝胶时间,但是随着 TEOS 含量的逐渐增加,气凝胶孔径逐渐减小,孔内毛细张力增大,气凝胶易于开裂<sup>[21]</sup>。Chen 等<sup>[22-23]</sup>针对该混合溶胶体系,采用一步酸催化快速合成法(one-pot acid-catalyzed rapid synthesis route)制备了 RF/SiO<sub>2</sub> 气凝胶。在该方法中, HCl 取代 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 作为酸性催化剂,可以提高芳香族链亲电取代(electrophilic aromatic substitution)的活性,从而加速芳香族链之间亚甲基桥联的形成;乙腈(CH<sub>3</sub>CN)取代乙醇作为溶剂,为 TEOS 的溶胶-凝胶过程提供了更加合适的环境,适合于一步形成 RF/SiO<sub>2</sub> 体系。这种在 CH<sub>3</sub>CN 溶剂中采用酸性催化剂的反应体系可以显著加快 RF 先驱体的反应速率,可以将混合体系的凝胶时间由几天缩短至几个小时。RF/SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶材料的孔结构呈现与纯 SiO<sub>2</sub> 和纯 RF 气凝胶相似的结构特征,并具有低的热导率和高力学行为。图 2 给出了酸催化 RF/SiO<sub>2</sub> 凝胶的形成过程<sup>[22]</sup>。

为了避免以 TEOS 或正硅酸甲酯(tetramethyl orthosilicate, TMOS)为硅源制备 RF/SiO<sub>2</sub> 气凝胶时的复杂溶胶-凝胶过程,进一步减少水解缩聚的时间,有研究采用硅烷偶联剂作为硅源一步合成 RF/SiO<sub>2</sub> 气凝胶<sup>[15,24-26]</sup>。在该类方法中,硅烷偶联剂 3-氨基丙基三乙氧基硅烷[(3-aminopropyl)triethoxysilane, APTES]可作为硅源,直接与 R 和 F 混合形成溶胶,凝胶并超临界干燥后获得 RF/SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶<sup>[15,24-25]</sup>。APTES 含量的增加将减少混合溶胶体系的凝胶时

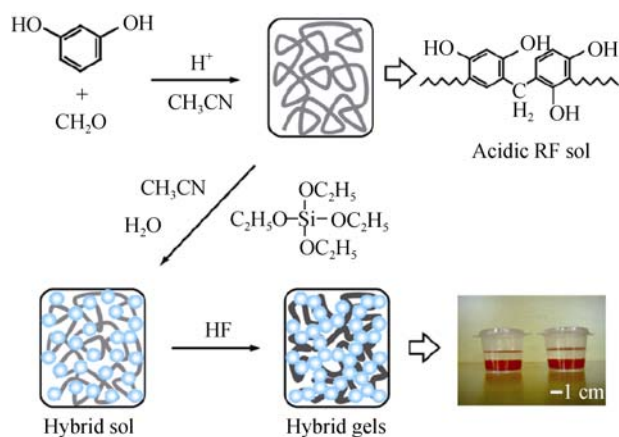
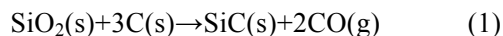


图2 酸催化 RF/SiO<sub>2</sub> 凝胶的形成过程示意图<sup>[22]</sup>

Fig. 2 Formation of acidcatalyzed RF/SiO<sub>2</sub> hybrid gels<sup>[22]</sup>

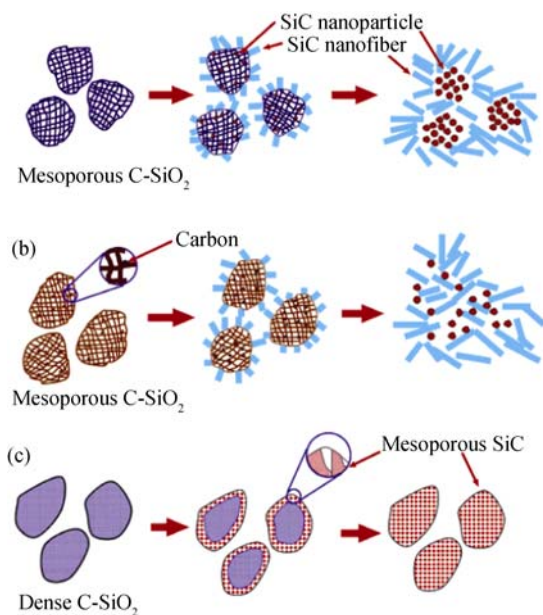
间<sup>[24,27]</sup>。在该溶胶体系中, APTES 除了作为硅源先驱体参与水解缩聚反应形成 Si-O-Si 网络结构以外,还可作为“内部催化剂(internal catalyst)”促进 R 和 F 之间的缩聚反应。这是由于 APTES 中氨基的水合作用(hydration of amino groups)在 APTES 水解产物中形成了环状的分子间氢键,为反应提供了良好的通路,从而加速溶胶-凝胶过程<sup>[27]</sup>。RF/SiO<sub>2</sub> 气凝胶经高温烧结转变成 C/SiO<sub>2</sub> 气凝胶后(高 APTES 含量时复合材料的骨架主要由 SiO<sub>2</sub> 构成;低 APTES 含量时骨架则主要由 C 构成<sup>[15]</sup>),经 1500℃ 处理转变为 SiC 气凝胶后,在 650℃ 空气环境下具有良好的抗氧化能力<sup>[25]</sup>。以 APTES 和 TEOS 作为混合硅源先驱体合成的 RF/SiO<sub>2</sub> 气凝胶, APTES 在促进溶胶-凝胶反应过程的同时,还增大了样品的密度。经热处理后,由于 APTES 中氨基丙基(aminopropyl)基团的存在,引起 RF/SiO<sub>2</sub> 气凝胶有更多的质量损失和体积收缩<sup>[26]</sup>。APTES 中的 Si-C 键加速了碳热还原反应的进行,导致 α-SiC 的形成<sup>[26]</sup>。除此以外,若用 NaOH 溶液将 C/SiO<sub>2</sub> 气凝胶中的 SiO<sub>2</sub> 蚀刻去掉,则可获得高比表面积的碳气凝胶<sup>[28]</sup>。

当热解温度提高至 1200~1500℃, RF/SiO<sub>2</sub> 气凝胶或 C/SiO<sub>2</sub> 气凝胶经碳热还原反应转变为 SiC 或 SiC/C 气凝胶,总的反应方程如式(1)所示<sup>[12,20]</sup>。



在这一过程中, SiC 首先在前驱体表面形核(nuclei),随后长大成纳米晶须(nanowhiskers)。其间相互贯穿孔的存在为气体产物(如 SiO、CO 和 CO<sub>2</sub>)的扩散提供了通路,加速了这一反应的进行<sup>[12]</sup>。C 与 SiO<sub>2</sub> 的比例和 C/SiO<sub>2</sub> 复合材料的致密度是影响 SiC 反应动力学和最终 SiC 微观结构的重要因素。图 3 给出了不同结构 SiC 的形成过程示意图<sup>[28]</sup>。高碳硅比例下,介孔 C/SiO<sub>2</sub> 可形成纳米级纤维状和颗粒状 SiC,如图 3(a)所示;低碳硅比例下,除形成纳米纤维状和颗粒状 SiC 以外,还渗透着少量自由 C,如图 3(b)所示。其中,纤维状和颗粒状 SiC 产物的比例可通过改变碳硅间的比例并利用 C 的渗透加以调节。高碳硅比例的致密 C/SiO<sub>2</sub> 可转变为介孔 SiC,如图 3(c)所示。这是由于高碳硅比例以及 C/SiO<sub>2</sub> 和 C 之间界面结构可以提高碳热还原反应速率,介孔在为气态产物提供扩散通道的同时,也会限制介孔 C/SiO<sub>2</sub> 材料中 SiC 的生长<sup>[28]</sup>。除此以外,采用低温镁热反应(low-temperature magnesiothermic reaction)可使 C/SiO<sub>2</sub> 材料在 700℃ 的低温下转变成 SiC<sup>[23]</sup>。通过碳热还原 RF/SiO<sub>2</sub> 气凝胶制得的材料是以 β-SiC 为主体,并含有少量 α-SiC 的 SiC 或 C/SiC 气凝胶材料。该材料具有多孔结构和高的比表面积,并具有



图 3 SiC 形成过程示意图<sup>[28]</sup>Fig. 3 Schematic illustration of SiC formation<sup>[28]</sup>

高硬度、好的抗地震能力、高热导和高稳定性、低膨胀系数和大的带隙,可用于增强相、催化剂、高能和高频电子材料、光电材料、抗辐射材料、氢分离膜载体和吸波器件等<sup>[12]</sup>。

采用共聚法制备 C/SiO<sub>2</sub> 和 C/SiC 气凝胶,除了以 R 和 F 的聚合物为先驱体之外,碳的来源还可能是间苯三酚-F(Phloroglucinol-Formaldehyde, PF)<sup>[29]</sup>、可溶性酚醛树脂(resol)<sup>[30]</sup>、苯酚-R-F(phenol-resorcinol-formaldehyde, PRF)<sup>[31]</sup>、蔗糖(saccharose)<sup>[32]</sup>、淀粉(starch)<sup>[33]</sup>、石油焦(petroleum coke)<sup>[34]</sup>、煤沥青(coal tar pitch)<sup>[35]</sup>、酚醛清漆(novolac)<sup>[36]</sup>等。从经济角度来看,以经济衍生物作为碳源可以有效地改善 R 作为原料时价格高的缺点,但这种碳源成分较复杂。而以蔗糖、淀粉、石油焦等作为碳源很难能形成交联的网络结构,无法得到高孔隙率的块状气凝胶材料。

## 2 浸入法

浸入法是指将碳材料作为模板或增强相浸入 SiO<sub>2</sub> 溶胶形成 C/SiO<sub>2</sub> 复合材料的方法。根据该类材料的不同应用背景,所用碳材料可选择碳粉、活性炭、碳泡沫、碳气凝胶和碳毡等多种形式。正是由于碳材料存在的多样性,引起碳与 SiO<sub>2</sub> 之间多样的复合存在形式。常见的复合形式主要有: (1)将 SiO<sub>2</sub> 溶胶浸入以碳材料构成的多孔骨架结构中, SiO<sub>2</sub> 以填充孔隙的形式存在; (2)将碳颗粒引入 SiO<sub>2</sub> 溶胶中,待凝胶和干燥后,实现碳颗粒对 SiO<sub>2</sub> 基体材料的增

强和改性; (3)SiO<sub>2</sub> 溶胶包裹碳材料,实现对碳材料的改性。碳与 SiO<sub>2</sub> 之间这种多样的复合形式,使 C/SiO<sub>2</sub> 复合材料在电池、储氢、催化、吸附、隔热等领域具有广泛的应用前景。

在吸附领域,活性炭经 SiO<sub>2</sub> 溶胶改性后,借助于 SiO<sub>2</sub> 气凝胶纳米多孔的结构特性,可以提高活性炭材料的比表面积和孔隙率,进而提高活性炭的吸附率。Zhou 等<sup>[10]</sup>将活性炭浸入以 TEOS 和苯基三乙氧基硅烷(phenyltriethoxysilane, PTES)或甲基三乙氧基硅烷(methyltriethoxysilane, MTES)为混合先驱体制备的 SiO<sub>2</sub> 溶胶中, SiO<sub>2</sub> 溶胶颗粒原位聚合于碳材料表面,获得了 SiO<sub>2</sub>/活性炭复合材料。该材料的微观结构上是 SiO<sub>2</sub> 气凝胶包裹活性炭颗粒,且骨架结构比较松散。依靠表面吸附(surface adsorption)作用,将其吸附率从活性炭的 76%提高到 96.5%。该材料可实现从废水中吸附三硝基甲苯(2,4,6-trinitrotoluene, TNT)的作用。同时,有机硅氧烷先驱体提供的不同疏水基团对吸附率也有影响。Karnib 等<sup>[37]</sup>用 APTES 对 SiO<sub>2</sub> 颗粒进行表面修饰后,与活性炭在溶液状态下混合,经干燥和研磨后,获得的 SiO<sub>2</sub>/活性炭复合颗粒对水溶液中的重金属离子具有很好的吸附效果。

在隔热领域,由于碳材料对红外波段具有良好的吸收特性,通常引入 SiO<sub>2</sub> 气凝胶提高其高温抗辐射能力。Lu 等<sup>[38]</sup>将炭黑作为红外遮光剂分散在 SiO<sub>2</sub> 气凝胶中,可以明显降低高温辐射热传导。Liu 等<sup>[39]</sup>将碳泡沫浸入 SiO<sub>2</sub> 溶胶中,凝胶并干燥后形成了碳泡沫/SiO<sub>2</sub> 气凝胶复合材料。由于碳泡沫表面被 SiO<sub>2</sub> 气凝胶覆盖形成核壳结构,该复合材料的热导率比纯碳泡沫降低了 41.9%,但其压缩强度并没有明显下降。

在电催化方面,经 SiO<sub>2</sub> 修饰的碳载铂催化剂(carbon-supported platinum catalysts),其热稳定性和电催化特性得以提高,可用于低温质子交换膜(proton exchange membrane, PEM)燃料电池的电催化领域<sup>[40]</sup>。

除此以外,在 SiO<sub>2</sub> 气凝胶中填充炭粉,可增强材料的弹性回复能力,并保持 SiO<sub>2</sub> 气凝胶基体的硬度,这有助于减小气凝胶在超临界干燥过程中的收缩<sup>[41]</sup>,并可获得更高比表面积的 C/SiO<sub>2</sub> 复合材料<sup>[42]</sup>。C 和 SiO<sub>2</sub> 在 C/SiO<sub>2</sub> 复合材料中的相对分布状态与各自在溶液中的等电点(isoelectric points, IEPs)有关<sup>[43]</sup>。Spassova 等<sup>[43]</sup>研究发现,与 SiO<sub>2</sub> 进行复合时,如果不同形态碳材料的 IEPs 高于 SiO<sub>2</sub> 的 IEPs(pH=2.5),则基于静电反应(electrostatic interaction)形成以 SiO<sub>2</sub> 为核、C 为壳层的结构形式;如果碳材料的 IEPs 低于 SiO<sub>2</sub> 的 IEPs,则将出现 C 颗粒表面吸附

Si-OH 的结构形式。经 SiO<sub>2</sub> 溶胶浸入后的多孔碳材料(如碳气凝胶), 由于碳骨架表面包裹了一层耐氧化的 SiO<sub>2</sub> 凝胶, 可以提高碳材料的热稳定性<sup>[44]</sup>。同时, Worsley 等<sup>[44]</sup>发现将比表面积高达 3000 m<sup>2</sup>/g 的碳气凝胶浸入 SiO<sub>2</sub> 溶胶后, 由于纤细的碳骨架表面均匀覆盖着一层 SiO<sub>2</sub> 凝胶, 为 C 与 SiO<sub>2</sub> 之间的充分化学反应创造了条件。因而, 经 1500℃ 碳热还原反应后, C/SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶材料可转化为比表面积达 2000 m<sup>2</sup>/g 的 SiC 多孔材料。这种方法为形成高比表面积金属氧化物、碳化物或氮化物提供了一种好的研究思路。另外, C/SiO<sub>2</sub> 复合材料在高温下向 SiC 转变的过程中, 由共聚法获得的 C/SiO<sub>2</sub> 气凝胶转变成 SiC 时, 常以纳米晶须状(whiskerlike)而不是颗粒状(particulate)的形式存在, 但这一晶须状结构通常并不是理想的 SiC 材料形式。为了克服这一问题, 通常需要在 SiO<sub>2</sub> 表面包覆 C 的先驱体, 即形成 C 包 SiO<sub>2</sub> 的胶囊式结构, 以确保所有在 SiO<sub>2</sub> 和 C 界面间产生的气态 SiO 与 C 发生反应, 进而形成颗粒状 SiC 材料<sup>[45]</sup>。图 4 给出了 SiO<sub>2</sub> 与 C 界面间 SiC 形成的过程示意图<sup>[45]</sup>。

### 3 聚合物先驱体热解法

聚合物先驱体热解法是指以溶胶-凝胶法形成的有机硅氧烷聚合物凝胶经高温热解转变为 SiCO (silicon oxycarbide)或 SiC 材料的方法。SiCO 具有 C 和 O 同时与 Si 相结合的化学结构特征。这一四面体网络结构可定义为 C<sub>x</sub>SiO<sub>4-x</sub>(x=1, 2 或 3)<sup>[46]</sup>。相较于 O<sup>2-</sup>仅可提供两个阴离子配位键而言, C 取代 O 后, 有提供 3 到 4 个阴离子配位的可能性, 这使得 SiCO 比纯 SiO<sub>2</sub> 具有更高的交联度<sup>[47]</sup>。基于该方法制备的 SiCO, 常具有耐高温、轻质、耐腐蚀、低热导等性能特点, 在高温传感器、催化、过滤、电池电极材料以及高温热防护等领域具有广泛的应用前景。

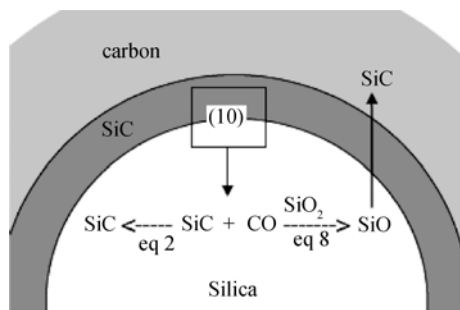


图4 SiO<sub>2</sub> 与 C 界面间 SiC 形成的过程示意图<sup>[45]</sup>

Fig. 4 Processes of formed silicon carbide at the interface between silica and carbon<sup>[45]</sup>

采用溶胶-凝胶法合成 SiCO 是一种最佳的制备方法。为了在这一过程中均匀地引入 Si-C 键, 常以带有直接与 Si 原子相连烃基的有机硅氧烷作为先驱体, 即烃基取代硅氧烷先驱体(alkyl-substituted silicon-alkoxide precursors)<sup>[46]</sup>。该先驱体的分子式可表示为 R<sub>x</sub>Si(OR')<sub>4-x</sub>(x 可取 1~3), 其中, R 既可为饱和烃基(如 CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 也可为不饱和烃基(如 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); R' 主要为 CH<sub>3</sub> 或 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>[48]</sup>。在溶胶-凝胶过程中, 与 Si 直接相连的 R 并不参与水解, 因而可保留在以 Si-O-Si 为主体构成的网络结构中。R 中含有的碳链长短和数量, 将决定 SiCO 中 Si-C 键的数量, 因此, 先驱体的分子组成是影响 SiCO 最终构成的最直接因素。有研究表明<sup>[49]</sup>, 凝胶中 C 含量会随着 R 基团中碳链长度的增加而呈比例增加。但是, 热解后保留的 C 含量与先驱体或凝胶中存在的碳链长度并无明确比例关系。随着 R 基团中 C 含量的降低, C-Si-O 键所占比例将增加。热解后, 只有直接与 Si 原子相连的 C 原子才可以 SiCO 的形式保留在材料中, 而其他 C 原子则以自由 C 的形式存在于材料中。

通常, 烃基取代硅氧烷先驱体在水解缩聚过程中, 由于不可水解 R 基团的存在, 往往对硅烷醇的缩聚造成阻碍, 从而使其难以凝胶。因此, 在溶胶-凝胶阶段常借助易于水解缩聚的四烷氧基硅烷(如 TMOS、TEOS)构成交联网络结构。Babonneau 等<sup>[50]</sup>采用二甲基二乙氧基硅烷(dimethyldiethoxysilane, DEDMS)和 TEOS 作为双先驱体, 经水解缩聚后形成了 Si-C-O 凝胶体系。<sup>29</sup>Si 核磁共振(nuclear magnetic resonance, NMR)证明这两种双先驱体之间发生了共聚合化作用, 并存在两类凝胶单元, 即源于 DEDMS 构成的 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si(O<sub>0.5</sub>)<sub>2</sub> 和源于 TEOS 构成的 Si(O<sub>0.5</sub>)<sub>4</sub>。Liu 等<sup>[42]</sup>采用苯基三甲氧基硅烷(phenyltrimethoxysilane, PhTMS)和 TMOS 作为双先驱体制备的凝胶体系由 O<sub>3/2</sub>-Si-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> 和 <sub>1/2</sub>O-Si-O<sub>1/2</sub> 凝胶单元构成。随着 PhTMS 含量的增加, 孔大小、孔体积和比表面积均下降, 经 1000℃ 热解后, 获得的 SiCO 仍旧保持 581 m<sup>2</sup>/g 的高比表面积。Feng 等<sup>[51]</sup>以 TEOS 和聚二甲基硅氧烷(polydimethylsiloxane, PDMS)为双先驱体, 经溶胶-凝胶、超临界干燥和 1200℃ 热解后得到块状 SiCO 气凝胶单体。该材料呈非晶态, 其网络结构可在 1100℃ 下保持稳定, 当温度达到 1200℃, 非晶态中逐渐开始出现晶相, 而此时仅有 1.65% 的质量损失, 可见该材料具有很高的热稳定性。另外, 该材料的密度为 0.3 g/cm<sup>3</sup>, 热导率仅为 0.027 W/(m·K), 可作为一种高温隔热材料使用。

为了最大程度的保留 Si-C 键, 减少自由 C 的含

量, 可选用含有 Si-H 基团的有机硅氧烷作为先驱体。有机硅氧烷先驱体中含有 Si-H 基团, 在减少 Si-O 键数量的同时, 还会引起 Si-H 与 Si-C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> 之间的反应, 生成以≡Si-CH<sub>2</sub>-Si≡键合形式的网络聚合结构。Singh 等<sup>[48]</sup>以甲基二甲氧基硅烷(methyldimethoxysilane, MDMS)和 TEOS 为双先驱体, 在酸性条件下水解和缩聚后, 得到了多孔 SiCO 凝胶。基于溶解-再沉淀机制(dissolution-reprecipitation mechanism), 经氨水老化处理, 可实现凝胶孔结构的调节。研究表明, 氨水老化处理后, 凝胶中的(CH<sub>3</sub>)HSiO<sub>2</sub> 结构将转变为(CH<sub>3</sub>)SiO<sub>3</sub>; 经高温热解后, 相较于未经氨水老化处理的凝胶来说, 结构中存在更少量的 CSiO<sub>3</sub> 和 C<sub>2</sub>SiO<sub>2</sub>。Si-H 键的存在将通过与 Si-CH<sub>3</sub> 反应生成≡Si-CH<sub>2</sub>-Si≡键合形式, 进而增加 SiCO 的含量。因此, 在凝胶中需要保留更多的 Si-H 键。

除此以外, 为了克服硅氧烷聚合物先驱体热解时的高致密倾向, 多孔 SiCO 气凝胶型材料逐渐成为研究中的热点。该研究目前主要通过选用<sup>[52-58]</sup>或合成<sup>[59]</sup>不同类型的硅氧烷先驱体, 经溶胶-凝胶、干燥以及高温裂解后, 制备具有多孔结构特征的 SiCO。表 1 总结了以不同硅氧烷先驱体合成 SiCO 的孔结构参数, 从中可以看到, SiCO 的比表面积和孔体积往往随着裂解温度的升高而降低, 密度则随着裂解温度的升高而增大。这与高温裂解造成材料收缩和致密化有关。另外, 有研究表明, 在 400~600℃, 由于热分配反应(thermal redistribution reactions)存在气体释放过程, 往往形成新的临时微孔, 进而提高比表面积和孔体积<sup>[53,58]</sup>。温度继续升高后, 新的交联反应引起孔隙收缩, 造成孔结构参数降低<sup>[53]</sup>。

表 1 不同硅氧烷先驱体制备的 SiCO 结构参数比较  
Table 1 Porous parameters of SiCO prepared by different siloxane precursors

Precursors	Temperature/ ℃	Density/ (g·cm <sup>-3</sup> )	Ratio of porosity/ %	specific surface area/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	Pore volume/ (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	Average pore size/nm
PhTMS+TMOS (molar ratio=1:4) <sup>[42]</sup>	as-prepared	0.48		987		2.8
	1000	0.58	—	581	—	2.5
TEOS+PDMS <sup>[51]</sup>	1200	0.30	—	198.04	0.684	5.6
MDMS+TEOS (molar ratio=1:1) <sup>[46]</sup>	as-prepared			425.5	1.87	17.59
	800	—	—	275.0	—	—
BTEE <sup>[52]</sup>	as-prepared			1022	0.53	
	1000	—	—	69	0.02	—
BTME <sup>[52]</sup>	as-prepared			867	0.74	
	1000	—	—	735	0.36	—
TEOS+TBOT+PDMS <sup>[53]</sup>	as-prepared			1.1	1.7	
	400			300.1	2.8	
	600	—	—	515.2	2.7	—
	800			283.1	1.7	
	1000			1.4	1.1	
BTEBP <sup>[13]</sup>	300	0.264	83	1190	0.916	
	1300	0.260	91	1050	0.802	
	1400	0.265	91	818	0.703	—
	1500	0.266	91	796	0.639	
MTMS+GPYMS <sup>[54]</sup>	as-prepared	0.31	78	464	1.24	11
	1000	0.61	—	207	0.98	18
	as-prepared	0.18	87	618	1.07	7
	1000	0.49	—	150	0.52	14
PHMS <sup>[55]</sup>	as-prepared			227	1.37	52
	1000	—	—	180	1.09	24
MTES <sup>[56]</sup>	as-prepared			727	1.47	8.0
	1000	—	—	168	0.80	18.5
PDMS+TrEOS <sup>[57]</sup>	as-prepared		59–69	405–583		3.2–5.0
	1100	—	1.6	109	—	<2
MDES+TrEOS <sup>[58]</sup>	as-prepared			88±2	0.45±0.02	
	1000	—		50±1	0.31±0.02	—

Note: BTEE: 1,2-Bis(triethoxysilyl)ethane; BTME: 1,2-bis(trimethoxysilyl)ethane; TBOT: tetrabutyl orthotitanate; BTEBP: 4,4'-bis (triethoxysilyl)-1,1'-biphenyl; MTMS: methyltrimethoxysilane; GPTMS: 3-(2,3-epoxypropoxy) propyltrimethoxysilane; PHMS: polyhydridomethyl siloxane; MDES: methyldiethoxysilane; TrEOS: triethoxysilane

高温热解后, Si、O 和 C 三种元素间的化学构成和分布是 SiCO 研究中的重要方面。由于热解过程常伴随着剧烈的化学反应和材料收缩, 获得的 SiCO 致密性往往较高。在热解过程中, 温度高于 300℃ 时, Si-C 键开始断裂, 并逐渐向 Si-O 键转变。SiO<sub>2</sub> 网络结构中存在的 Si-C 键一直可保持到 900℃<sup>[50]</sup>。经 800℃~1000℃ 高温热解后, SiCO 主要由具有自由网络形式的 Si-O 键和 Si-C 键构成, 其形式为不同比例的 SiC<sub>4</sub>、SiOC<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>、SiO<sub>3</sub>C 和 SiO<sub>4</sub>, 并且含有一定量的自由 C。这一复合成成分常可表示为: SiC<sub>x</sub>O<sub>2(1-x)}</sub>+yC<sub>free</sub><sup>[60-61]</sup>。当热解温度高于 1000℃~1200℃ 后, SiCO 将发生相变, 形成 SiC、C(turbostratic)和 SiO<sub>2</sub>(cristobalite)三相的平衡。在这一相变过程中, 非晶 SiC 和 C 出现在非晶 SiO<sub>2</sub> 或 SiCO 基体中<sup>[60]</sup>。热解温度高于 1300℃ 时, SiO<sub>2</sub> 在碳热还原作用下再次生成 Si-C 键, 达到 1500℃ 后, 可获得晶态 SiC<sup>[50]</sup>。Bréquel 等<sup>[61]</sup>为了研究不同化学计量比下 SiC 和 SiO<sub>2</sub> 复合材料的高温晶化行为, 通过改变双先驱体 MDES 和 TrEOS 两者间的相对含量, 设计了三种凝胶配比, 即满足 SiCO 化学计量的配比、富碳配比和富硅配比。研究表明, 高 C 含量下, SiCO 易于转变为 β-SiC 晶体; 低 C 含量下, 易于获得大尺寸晶粒。C 的存在将阻碍 SiC 晶核与 SiCO 相之间的反应, 因而 C 富集区域内 SiCO 转变为 SiC 的速率变缓。除此以外, SiCO 中 SiO<sub>2</sub> 相的高温稳定性也能得以提高<sup>[61]</sup>。造成这一现象的原因可能是 SiO<sub>2</sub> 结构中残余 Si-C 键可以阻碍 SiO<sub>2</sub> 结构的晶化重组, 并且由于 SiO<sub>2</sub> 团簇的尺寸太小, 难以形成连续的 SiO<sub>2</sub> 基体。通常, 先驱体中与 Si 直接相连的烃基类型决定了自由 C 的含量<sup>[62]</sup>。饱和烃基基团通常形成适量的自由 C, 不饱和烃基基团易于形成更高含量的自由 C。当 C 含量足够高, 由于碳热还原反应的作用, 将使 SiO<sub>2</sub> 转变为 SiC, 同时释放 CO。

经热解法制备的 SiCO 比 SiO<sub>2</sub> 具有更高的力学、热学和化学稳定性<sup>[46]</sup>。在 SiCO 中, C 以自由碳或以与 Si 连接形成 SiC<sub>4-x</sub>O<sub>x</sub> 和 SiC<sub>4</sub> 基团的形式存在。相比于硅氧间只能形成二氧连接, 硅碳间最多的四碳连接形式则可形成更为坚固的刚性骨架, 从而提高 SiCO 的模量、硬度、粘度、密度和玻璃转化温度。当体系中的自由 C 含量逐渐升高时, SiCO 的弹性模量、弯曲强度、维氏硬度都会出现明显增加<sup>[63-65]</sup>。表 2 比较了 SiCO 和玻璃态 SiO<sub>2</sub> 之间的物理特性<sup>[64]</sup>。在化学稳定性方面, SiCO 经历如碱性条件或 HF 的腐蚀后, 由于其中的 Si-C 键可经受更高的亲核攻击 (nucleophilic attack), 具有更高的无序和交联度, 并

且与 Si 原子相连的 C 和自由 C 均可对腐蚀反应起阻碍作用, 因而比 SiO<sub>2</sub> 表现出更好的化学稳定性<sup>[60]</sup>。针对多孔 SiCO 的传热问题, Qiu 等<sup>[66]</sup>建立了一种描述其热传递的立方阵列交叉纳米球模型 (cubic array of an intersecting nano-spheres model), 并发展了预测有效热导率的理论公式。结果表明, 多孔 SiCO 室温下的有效热导率在 0.041~0.078 W/(m·K) 之间, 该数值主要与 SiCO 固相体积分数以及相邻颗粒间接触长度 (*a*) 与颗粒直径 (*d*) 的比值 *a/d* 有关。图 5 给出了该研究中建立的多孔 SiCO 陶瓷的几何结构和热传递分析模型<sup>[66]</sup>。

## 4 结束语

基于溶胶-凝胶法, 将具有多种存在形式的碳材料与 SiO<sub>2</sub> 进行复合, 可形成具有不同气凝胶结构特征的 C/SiO<sub>2</sub> 复合材料, 随后经高温碳热反应可转变为 C/SiC 复合材料。这种具有气凝胶结构特征的复合材料呈现出新的特性: C/SiO<sub>2</sub> 复合材料具有轻质、热稳定性高、吸附率高、抗高温辐射、高电催化活性等特性; C/SiC 复合材料在继承 C/SiO<sub>2</sub> 复合材料上述特性的同时, 还具有 SiC 材料自身的高硬度、高抗热震能力、高热稳定性等特点。碳材料与 SiO<sub>2</sub> 之间的相对存在形式, 是决定该类复合材料性能的关键, 因而应该进一步关注: (1) 改变碳源与硅源的引入方式, 借助两者各自呈现的特殊结构特征, 丰富其复合形式, 从而拓展复合材料的应用范围; (2) 深入探讨制备过程中的反应机理, 研究碳/硅间的相互作用对复合材料形成的影响机制; (3) 拓展气凝胶型多孔材料, 尤其是耐高温多孔材料的构成方法, 为其他类型材料的研究提供一种好的研究思路。

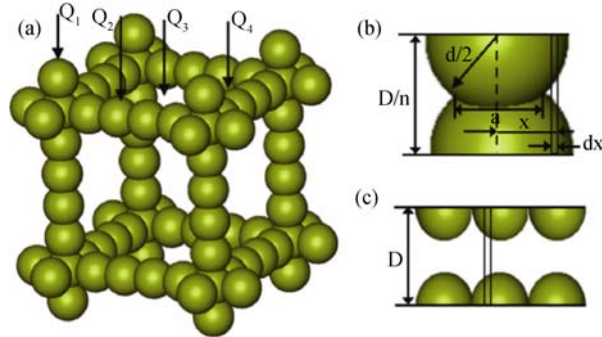


图 5 多孔 SiCO 陶瓷的几何结构和热传递分析模型<sup>[66]</sup>

Fig. 5 Geometric structure and heat transfer analysis of macro-porous SiCO ceramics<sup>[66]</sup>

(a) Cubic array of intersecting spherical structure; (b) Heat transfer in two contact spherical particles; (c) Heat transfer in sphere-gas-sphere structure



表 2 SiCO 和玻璃态 SiO<sub>2</sub> 之间的物理特性  
Table 2 Properties of SiCO glass and vitreous silica

Property	Value	Comments	Values for vitreous silica
Density/(g·cm <sup>-3</sup> )	2.35		2.20
Coefficient of the thermal expansion/K <sup>-1</sup>	3.14×10 <sup>-6</sup>	Average of many samples on cooling between 1000℃ and 100℃; hot-pressed	0.5
Vickers hardness/(kg·mm <sup>-2</sup> )	855	200 g load	600–700
	704	1000 g load	
Critical stress intensity factor/(MPa·m <sup>1/2</sup> )	1.8	1000 g load	1
Fracture strength/MPa	153±20	3-point bending of 0.74 mm diameter fibers	
	385±227	3-point bending of bars	
Young's elastic modulus/GPa	97.9		70
Index of refraction	1.58	At 0.5893 μm	1.46
Glass transition/℃	1350	Viscosity of 10 <sup>13</sup> P	1190
Dielectric constant	4.4	25℃, 10 to 10 <sup>7</sup> Hz pyrolyzed to 1100℃	4
Dielectric loss tangent	0.1	25℃, 10 to 10 <sup>7</sup> Hz pyrolyzed to 1100℃	10 <sup>-4</sup>
Electrical conductivity /(Ω·cm) <sup>-1</sup>	4×10 <sup>-13</sup>	25℃, pyrolyzed to 1100℃	~10 <sup>-22</sup>

综上所述,借助于硅与碳之间丰富的复合形式使具有气凝胶结构特征的 C/SiO<sub>2</sub> 和 C/SiC 复合材料呈现出新的结构特征与特性,为相关研究开辟了新的方向,因而在高温隔热、吸附、催化、储氢、光电等多种领域具有广泛的应用前景和研究价值。

参考文献:

[1] WHITE R J, BRUN N, BUDARIN V L, *et al.* Always look on the “light” side of life: sustainable carbon aerogels. *ChemSusChem*, 2014, **7**(3): 670–689.

[2] HUSING N, SCHUBERT U. Aerogels-airy materials: chemistry, structure, and properties. *Angewandte Chemie International Edition*, 1998, **37**(1/2): 22–45.

[3] PIERRE A C, PAJONK G M. Chemistry of aerogels and their applications. *Chemical Reviews*, 2002, **102**(11): 4243–4266.

[4] RAO A V, BHAGAT S D, HIRASHIMA H, *et al.* Synthesis of flexible silica aerogels using methyltrimethoxysilane (MTMS) precursor. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, **300**(1): 279–285.

[5] RANDALL J P, MEADOR M A B, JANA S C. Tailoring mechanical properties of aerogels for aerospace applications. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2011, **3**(3): 613–626.

[6] ANTONIETTI M, FECHLERN, FELLINGER T P. Carbon aerogels and monoliths: control of porosity and nanoarchitecture via Sol–Gel routes. *Chemistry of Materials*, 2013, **26**(1): 196–210.

[7] MALEKI H, DURAES L, PORTUGAL A. An overview on silica aerogels synthesis and different mechanical reinforcing strategies. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2014, **385**(2): 55–74.

[8] WANG Z, WANG D, QIAN Z, *et al.* Robust superhydrophobic

bridged silsesquioxane aerogels with tunable performances and their applications. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, **7**(3): 2016–2024.

[9] LEE D, STEVENS P C, ZENG S Q, *et al.* Thermal characterization of carbon-opacified silica aerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1995, **186**(2): 285–290.

[10] ZHOU X F, CUI S, LIU Y, *et al.* Adsorption capacity of hydrophobic SiO<sub>2</sub> aerogel/activated carbon composite materials for TNT. *Science China Technological Sciences*, 2013, **56**(7): 1767–1772.

[11] KONG Y, ZHONG Y, SHEN X, *et al.* Synthesis and characterization of monolithic carbon/silicon carbide composite aerogels. *Journal of Porous Materials*, 2013, **20**(4): 845–849.

[12] KONG Y, SHEN X, CUI S, *et al.* Preparation of monolith SiC aerogel with high surface area and large pore volume and the structural evolution during the preparation. *Ceramics International*, 2014, **40**(6): 8265–8271.

[13] HASEGAWA G, KANAMORI K, NAKANISHI K, *et al.* A new route to monolithic macroporous SiC/C composites from biphenylene-bridged polysilsesquioxane gels. *Chemistry of Materials*, 2010, **22**(8): 2541–2547.

[14] ERMAKOVA M A, ERMAKOV D Y, KUVSHINOV G G, *et al.* Synthesis of high surface area silica gels using porous carbon matrices. *Journal of Porous Materials*, 2000, **7**(4): 435–441.

[15] YE L, JI Z H, HAN W J, *et al.* Synthesis and characterization of silica/carbon composite aerogels. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, **93**(4): 1156–1163.

[16] SCHAEFER D W, PEKALA R, BEAUCAGE G. Origin of porosity in resorcinol-formaldehyde aerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1995, **186**(2): 159–167.

[17] TAMON H, KITAMURA T, OKAZAKI M. Preparation of silica



- aerogel from TEOS. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1998, **197**(2): 353–359.
- [18] DU A, ZHOU B, ZHANG Z, *et al.* A special material or a new state of matter: a review and reconsideration of the aerogel. *Materials*, 2013, **6**(3): 941–968.
- [19] AGUADO-SERRANO J, ROJAS-CERVANTES M L, LOPEZ-PEINADO A J, *et al.* Silica/C composites prepared by the Sol–Gel method. Influence of the synthesis parameters on textural characteristics. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2004, **74**(74): 111–119.
- [20] LI X, CHEN X, SONG H. Synthesis of  $\beta$ -SiC nanostructures via the carbothermal reduction of resorcinol–formaldehyde/SiO<sub>2</sub> hybrid aerogels. *Journal of Materials Science*, 2009, **44**(17): 4661–4667.
- [21] XU H, ZHANG H, HUANG Y, *et al.* Porous carbon/silica composite monoliths derived from resorcinol–formaldehyde/TEOS. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2010, **356**(20/21/22): 971–976.
- [22] CHEN K, BAO Z, DU A, *et al.* One-pot synthesis, characterization and properties of acid-catalyzed resorcinol/formaldehyde cross-linked silica aerogels and their conversion to hierarchical porous carbon monoliths. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2012, **62**(3): 294–303.
- [23] CHEN K, BAO Z, DU A, *et al.* Synthesis of resorcinol-formaldehyde/silica composite aerogels and their low-temperature conversion to mesoporous silicon carbide. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2012, **149**(1): 16–24.
- [24] KONG Y, ZHONG Y, SHEN X, *et al.* Facile synthesis of resorcinol-formaldehyde/silica composite aerogels and their transformation to monolithic carbon/silica and carbon/silicon carbide composite aerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2012, **358**(23): 3150–3155.
- [25] KONG Y, ZHONG Y, SHEN X, *et al.* Synthesis of monolithic mesoporous silicon carbide from resorcinol–formaldehyde/silica composites. *Materials Letters*, 2013, **99**(20): 108–110.
- [26] KONG Y, ZHONG Y, SHEN X, *et al.* Effect of silica sources on nanostructures of resorcinol–formaldehyde/silica and carbon/silicon carbide composite aerogels. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2014, **197**(10): 77–82.
- [27] ZHMUD B V, SONNEFELD J. Aminopolysiloxane gels: production and properties. *Journal of Non-crystalline Solids*, 1996, **195**(1/2): 16–27.
- [28] YAO J, WANG H, ZHANG X, *et al.* Role of pores in the carbothermal reduction of carbon-silica nanocomposites into silicon carbide nanostructures. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, **111**(2): 636–641.
- [29] KIM H J, KIM J H, KIM W I, *et al.* Nanoporous phloroglucinol-formaldehyde carbon aerogels for electrochemical use. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2005, **22**(22): 740–744.
- [30] SONG L, FENG D, LEE H J, *et al.* Stabilizing surfactant templated cylindrical mesopores in polymer and carbon films through composite formation with silica reinforcement. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, **114**(21): 9618–9626.
- [31] MEECHOONUCK M, VAS-UMNUAY P, PAVARAJAM V. Synthesis of porous silicon nitride using silica/carbon composite derived from phenol-resorcinol-formaldehyde gel. *Ceramics International*, 2016, **42**(9): 10879–10885.
- [32] ZHENG Y, ZHENG Y, LI Z, *et al.* Preparations of C/SiC composites and their use as supports for Ru catalyst in ammonia synthesis. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2009, **301**(1/2): 79–83.
- [33] RAMAN V, BAHL O P, DHAWAN U. Synthesis of silicon carbide through the sol-gel process from different precursors. *Journal of Materials Science*, 1995, **30**(10): 2686–2693.
- [34] LI X K, LIU L, ZHANG Y X, *et al.* Synthesis of nanometre silicon carbide whiskers from binary carbonaceous silica aerogels. *Carbon*, 2001, **39**(2): 159–165.
- [35] PREISS H, BERGER L M, BRAUN M. Formation of black glasses and silicon carbide from binary carbonaceous/silica hydrogels. *Carbon*, 1995, **33**(33): 1739–1746.
- [36] SERAJI M M, GHAFOORIAN N S, BAHRAMIAN A R, *et al.* Preparation and characterization of C/SiO<sub>2</sub>/SiC aerogels based on novolac/silica hybrid hyperporous materials. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2015, **425**(1): 146–152.
- [37] KARNIB M, KABBANI A, HOALIL H, *et al.* Heavy metals removal using activated carbon, silica and silica activated carbon composite. *Energy Procedia*, 2014, **50**(1): 113–120.
- [38] LU X, WANG P, ARDUINI-SCHUSTER M C, *et al.* Thermal transport in organic and opacified silica monolithic aerogels. *Journal of Non-crystalline Solids*, 1992, **145**(1): 207–210.
- [39] LIU H, LI T, SHI Y, *et al.* Thermal insulation composite prepared from carbon foam and silica aerogel under ambient pressure. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2015, **24**(10): 4054–4059.
- [40] PINCHUK O A, DUNDAR F, ATA A, *et al.* Improved thermal stability, properties, and electrocatalytic activity of Sol-Gel silica modified carbon supported Pt catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, **37**(3): 2111–2120.
- [41] MONER-GIRONA M, MARTINEZ E, ESTEVE J, *et al.* Micro-mechanical properties of carbon-silica aerogel composites. *Applied Physics A*, 2002, **74**(1): 119–122.
- [42] LIU C, KOMARNENI S. Carbon-silica xerogel and aerogel composites. *Journal of Porous Materials*, 1995, **1**(1): 75–84.
- [43] SPASSOVA I, STOEVA N, NICKOLOV R, *et al.* Impact of carbon on the surface and activity of silica–carbon supported copper cata-

- lysts for reduction of nitrogen oxides. *Applied Surface Science*, 2016, **369**(1): 120–129.
- [44] WORSLEY M A, KUNTZ J D, SATCHER J H, *et al.* Synthesis and characterization of monolithic, high surface area SiO<sub>2</sub>/C and SiC/C composites. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, **20**(23): 4840–4844.
- [45] LEVENTIS N, SADEKAR A, CHANDRASEKARAN N, *et al.* Click synthesis of monolithic silicon carbide aerogels from polyacrylonitrile-coated 3D silica networks. *Chemistry of Materials*, 2010, **22**(9): 2790–2803.
- [46] PANTANO C G, SINGH A K, ZHANG H. Silicon oxycarbide glasses. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 1999, **14**(1): 7–25.
- [47] LIU C, CHEN H Z, KOMARNENF S, *et al.* High surface area SiC/silicon oxycarbide glasses prepared from phenyltrimethoxysilane-tetramethoxysilane gels. *Journal of Porous Materials*, 1996, **2**(3): 245–252.
- [48] SINGH A K, PANTANO C G. Porous silicon oxycarbide glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, 1996, **79**(10): 2696–2704.
- [49] ZHANG H, PANTANO C G. Synthesis and characterization of silicon oxycarbide glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, 1990, **73**(4): 958–963.
- [50] BABONNEAU F, THORNE K, MACKENZIE J D. Dimethyldiethoxysilane/tetraethoxysilane copolymers: precursors for the silicon-carbon-oxygen system. *Chemistry of Materials*, 1989, **1**(5): 554–558.
- [51] FENG J, XIAO Y, JIANG Y, *et al.* Synthesis, structure, and properties of silicon oxycarbide aerogels derived from tetraethylortosilicate/polydimethylsiloxane. *Ceramics International*, 2015, **41**(4): 5281–5286.
- [52] TOURY B, BLUM R, GOLETTA V, *et al.* Thermal stability of periodic mesoporous SiCO glasses. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2005, **33**(1): 99–102.
- [53] TAMAYO A, TELLEZ L, PENA-ALONSO R, *et al.* Surface changes during pyrolytic conversion of hybrid materials to oxycarbide glasses. *Journal of Materials Science*, 2009, **44**(1): 5743–5753.
- [54] ARAVIND P R, RATKE L, KOLBE M, *et al.* Gels dried under supercritical and ambient conditions: a comparative study and their subsequent conversion to silica-carbon composite aerogels. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2013, **67**(3): 592–600.
- [55] PRADEEP V S, AYANA D G, GRACZYK-ZAJAC M, *et al.* High rate capability of SiOC ceramic aerogels with tailored porosity as anode materials for Li-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 2015, **157**(1): 41–45.
- [56] ARAVIND P R, SORARU G D. Porous silicon oxycarbide glasses from hybrid ambigels. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2011, **142**(2/3): 511–517.
- [57] TAMAYO A, RUBIO F, RUBIO J, *et al.* Surface and structural modification of nanostructured mesoporous silicon oxycarbide glasses obtained from preceramic hybrids aged in NH<sub>4</sub>OH. *Journal of the American Ceramic Society*, 2013, **96**(1): 323–330.
- [58] PARMENTIER J, SORARU G D, BABONNEAU F. Influence of the microstructure on the high temperature behaviour of gel-derived SiOC glasses. *Journal of the European Ceramic Society*, 2001, **21**(6): 817–824.
- [59] WEINBERGER M, PUCHEGGER S, FROSCHL T, *et al.* Sol-Gel Processing of a glycolated cyclic organosilane and its pyrolysis to silicon oxycarbide monoliths with multiscale porosity and large surface areas. *Chemistry of Materials*, 2010, **22**(4): 1509–1520.
- [60] SORARU G D, MODENA S, GUADAGNINO E, *et al.* Chemical durability of silicon oxycarbide glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, 2002, **85**(6): 1529–1536.
- [61] BREQUEL H, PARMENTIER J, WALTER S, *et al.* Systematic structural characterization of the high-temperature behavior of nearly stoichiometric silicon oxycarbide glasses. *Chemistry of Materials*, 2004, **16**(1): 2585–2598.
- [62] LATOURNERIE J, DEMPSEY P, HOURLIER - BAHLOUL D, *et al.* Silicon oxycarbide glasses: Part I-Thermochemical stability. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, **89**(5): 1485–1491.
- [63] SORARU G D, DALLAPICCOLA E, D'ANDREA G. Mechanical characterization of Sol-Gel-derived silicon oxycarbide glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, 1996, **79**(8): 2074–2080.
- [64] RENLUND G M, PROCHAZKA S, DOREMUS R H. Silicon oxycarbide glasses: Part II. Structure and properties. *Journal of Materials Research*, 1991, **6**(6): 2723–2734.
- [65] MOYSAN C, RIEDEL R, HARSHE R, *et al.* Mechanical characterization of a polysiloxane-derived SiOC glass. *Journal of the European Ceramic Society*, 2007, **27**(1): 397–403.
- [66] QIU L, LI Y M, ZHENG X H, *et al.* Thermal-conductivity studies of macro-porous polymer-derived SiOC ceramics. *International Journal of Thermophysics*, 2014, **35**(1): 76–89.