

气凝胶微球的制备和应用

廖述驰,田丽蓉,何 苗,虎晓东,夏和生*

(高分子材料工程国家重点实验室,四川大学高分子研究所,成都 610065)

摘要:与传统的块状气凝胶不同,气凝胶微球是一种具有独特结构的新材料。它既由纳米级材料构建,又有微米级尺寸,同时还具备气凝胶特有的热、声、光、电性质和复杂的三维网络拓扑结构,在生物医药、环境修复、功能性载体、能源存储和转化等领域具有广泛的应用潜力。近年来,国内外关于气凝胶微球的研究进展迅速,但关于气凝胶微球的综述还没有报道。本文结合气凝胶微球领域最新的研究进展,从气凝胶微球的制备方法、种类以及不同类型的气凝胶微球在环境、医药、能源领域的应用等方面进行了综述。

关键词:气凝胶;微球;乳液法;喷雾法

引言

1931年,Kistler利用超临界干燥技术首次制备了二氧化硅气凝胶^[1],从而引起了社会各界对气凝胶材料的广泛兴趣。相较于泡沫、海绵等多孔材料,气凝胶材料具有独特的结构特性,如极高的孔隙率、极低的密度、复杂的三维网络拓扑结构等,因此,气凝胶材料往往具有更为优异的热学、声学、光学和电学性质。

与常见的块状气凝胶不同,微球状气凝胶,或称气凝胶微球,也称微气凝胶,是一种特别的新材料,它既由纳米级材料构建,又有微米级尺寸(通常在 $1\sim 1000\mu\text{m}$ 之间),同时还具备和宏观大块状气凝胶一样的三维网络多孔结构。将气凝胶制备成气凝胶微球,可以拓展气凝胶的潜在应用范围,如超级吸附剂、药物/催化剂载体、功能性复合物颗粒、渗透膜等^[2~4]。这是由于气凝胶微球相较于气凝胶块体具有一系列更优异的性质,例如:作为催化剂载体,具有更大的比表面积,能提供更多的活性反应中心;作为填充材料,具有流动性好易于均匀分散,不易引起应力集中等性质。因此,能在很大程度上提高气凝胶的使用效率和拓宽气凝胶的应用领域。

最早,气凝胶微球的概念是由加利福尼亚州大学能源系 Upadhye 等于 1993 年在关于二氧化硅中空气凝胶微球的专利^[5]中提出的,接着,美国劳伦斯·利弗莫尔国家实验室的 Pekala 等在 1996 年申请了利用乳液法制备有机气凝胶微球的专利^[6],并细化到了酚醛气凝胶微球的制备(1999 年)^[7],同时,又将有机气凝胶微球和聚合物粘合剂压缩成型制备复合物(1998 年)^[8],可用于热隔离、过滤、能源存储等领域。他们出色的工作奠定了气凝胶微球的研究与应用基础。在此,我们将结合气凝胶微球领域的最新进展,从气凝胶微球的制备方法和应用研究两个主要方面进行回顾总结。

1 气凝胶微球的制备

由于气凝胶本身的特性(高孔隙率、网络结构等),采用传统机械加工的方式不易得到气凝胶微球。因此,一般不先制备大块状气凝胶,再通过机械加工制备气凝胶微球,而是原位制备微球状气凝胶。通常而言,气凝胶微球的制备方式一般是首先通过乳液法、喷雾法或球滴法制备有机/水凝胶微球,再通过超

10.14028/j.cnki.1003-3726.2017.10.004

收稿:2017-07-03;修回:2017-07-31;

基金项目:科技部政府间国际科技创新合作重点专项(2016YFE0104000);

作者简介:廖述驰(1991—),男,硕士,研究方向为石墨烯/聚合物复合材料;

* 通讯联系人,E-mail:xiahs@scu.edu.cn.

临界 CO₂ 干燥、冷冻干燥等干燥方式使微球中的溶剂替换为空气,从而得到具有复杂开孔结构的气凝胶微球。

1.1 微球制备方法

1.1.1 乳液法 如图 1 所示,这种方法与聚合物的乳液聚合或悬浮聚合类似,通常是将前驱体溶胶分散在油相中形成 W/O 乳液或反相悬浮液,再通过升温,加入催化剂等方式使前驱体溶胶发生溶胶-凝胶转化,形成水凝胶微球,再经过一定的干燥程序得到气凝胶微球。Yun 等^[9]将甲基三甲氧基硅烷(MTMS)为前驱体的溶液,以 CTAB 为表面活性剂分散在油相中形成了 W/O 乳液,再加入少量氨水使 MTMS 开始凝胶化,于是形成了球状的水凝胶颗粒,洗涤后再经过常压干燥,就得到了二氧化硅气凝胶微球(密度 80mg·cm⁻³,比表面积达 853m²·g⁻¹)。Wang 等^[10]按照一定比例配制间苯二酚、甲醛、无水碳酸钠溶胶,在适量表面活性剂的帮助下,分散在油相中进行反相悬浮聚合,溶胶液滴随着反应进行逐渐凝胶化得到水凝胶微球,再经过仔细洗涤和丙酮溶剂交换后,常压干燥即可得到酚醛气凝胶微球,最后通过 800℃ 热裂解 3h 将酚醛气凝胶微球转化为碳基气凝胶微球。由于乳液法的不稳定性,所得气凝胶微球通常具有较宽的尺寸分布。近年来,为了得到单分散的气凝胶微球,研究人员尝试改进通过搅拌来分散水相得到乳化液的方式,提出了膜乳化^[11]和注射乳化^[12]。如图 2 所示,Yamamoto 等通过膜乳化-凝胶法^[11]制备得到了碳气凝胶微球,该微球尺寸单分散性好。

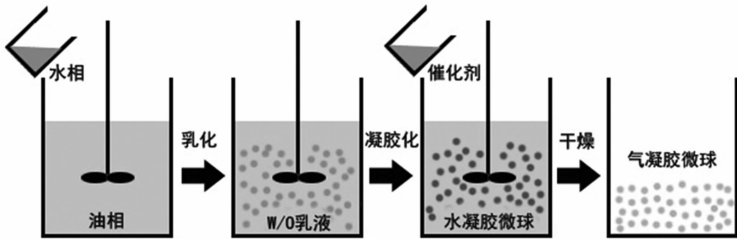


图 1 乳液-凝胶法制备气凝胶微球示意图

Figure 1 Schematic description of emulsion-gelation process

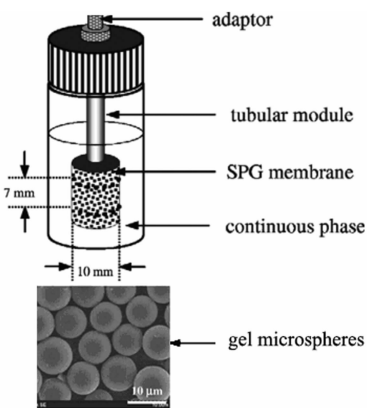


图 2 膜乳化法示意图及所制备微球^[11]

Figure 2 Schematic description of membrane-emulsion method and obtained gel microspheres^[11]

在乳液法的基础上,Zhai 等结合原位冷冻技术,以聚乙烯醇(PVA)/醋酸纤维素纳米纤维(CNF)水溶液为前驱体,精心选择了油相和表面活性剂,形成稳定 W/O 乳液,同时在低温下实现冰微球的顺利分离,经过洗涤,冷冻干燥,以及热交联处理后得到了 PVA/CNF 气凝胶微球^[13]。这种气凝胶微球密度低(可达 4.66mg·cm⁻¹),孔隙率高于 98.7%。乳液法的缺点在于制备过程较为繁琐,且表面活性剂不易完全洗去。能否配制稳定的乳液/悬浮液决定了能否制备结构完整、性能良好的微球。不过,由于乳液法能

通过调控表面活性剂种类和用量、搅拌速度等条件来制备尺寸可控、球形度高的微球颗粒,目前其仍是最为常用的制备气凝胶微球的方法。

1.1.2 喷雾法 喷雾法是指前驱体溶液经过雾化后进入凝固浴中凝固,再经过一定的干燥程序后直接得到气凝胶微球的方法。相较于乳液法,喷雾法大大提高了微球的生产效率。Cai 等^[14]将醋酸纤维素纳米纤维水溶液通过高压雾化的方法喷射以形成小液滴,再用液氮作为凝固浴收集,使这些液滴凝固为小冰球,最后经过冷冻干燥后即可得到醋酸纤维素纳米纤维构成的气凝胶微球。这些微球的密度仅为 $1.8\text{mg}\cdot\text{cm}^{-3}$, 含有大量的微孔和介孔结构。Liao 等首次采用静电喷雾和原位径向冷冻技术^[15],以液氮-乙酸乙酯作为凝固浴,使氧化石墨烯溶液分散成球形液滴后在凝固浴中冻结,形成氧化石墨烯冰微球,再经过冷冻干燥,得到氧化石墨烯气凝胶微球。这种微球密度低,孔道丰富,并且由于冰晶的径向生长形成了独特的中心发射状孔道结构(见图 3),在吸附剂、催化剂载体等领域具有潜在应用价值。

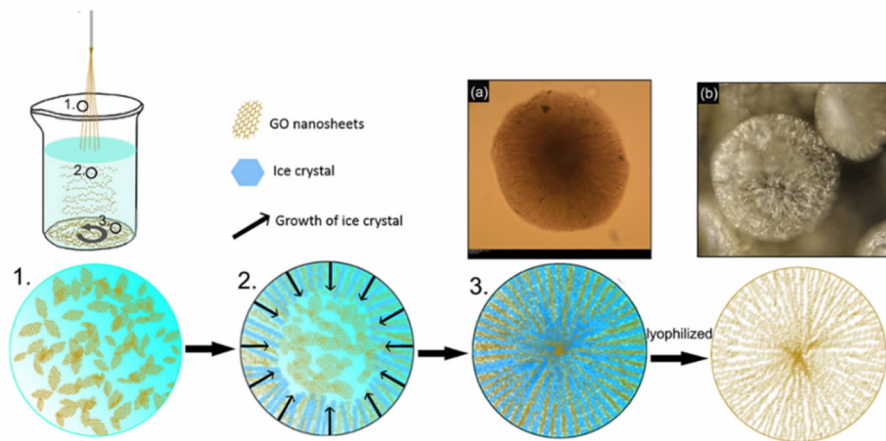


图 3 静电喷雾-原位径向冷冻法制备具有中心发散状微孔道结构的氧化石墨烯气凝胶微球^[15]

Figure 3 Preparation of graphene oxide aerogel microspheres with center-diverging microchannel by the combination of electrospinning and in-situ radial-freezing^[15]

除了高压喷雾和静电喷雾,常见的喷雾方法还有超声喷雾等,通过这些雾化方法,选择合适的凝固浴,能简便地制备气凝胶微球颗粒。但是,高压雾化和超声雾化无法制备单分散性的微球,且所得微球形貌规整度低。而静电喷雾技术通过适当的参数调节,很大程度上可以解决这个问题,因此越来越受到研究人员的重视。

1.1.3 球滴法 利用球滴法制备气凝胶微球过程简便,只需将溶胶液逐滴滴入凝固浴之中即可。Sarawade 等^[16]利用硅酸钠溶液作为前驱体,将其滴入氨水中,当硅酸钠液滴一接触氨水,就开始发生水解和缩聚反应,形成水凝胶微球,经过洗涤干燥后,就得到了具有纳米孔道的二氧化硅气凝胶微球。Valentin 等^[17]将海藻酸钠溶液逐滴滴入 CaCl_2 溶液中,使海藻酸钠发生交联,形成微球状水凝胶,再经过溶剂交换和超临界二氧化碳干燥得到了海藻酸钠气凝胶微球。

球滴法的缺点主要有两点,一是生产效率低,二是制备的微球尺寸较大。一般情况下,难以获得尺寸在 $500\mu\text{m}$ 以下的微球。总而言之,三种微球制备方法中乳液法最为常用,这主要是因为这种方法制备得到的微球尺寸可以通过油水比、乳化剂种类和用量、搅拌速度等方式控制。并且,从所得微球的大小上看,乳液法明显优于球滴法,后者的微球尺寸通常在数百微米以上。而相较于喷雾法,乳液法更便于实施超临界 CO_2 干燥过程。

1.2 干燥方法

在气凝胶微球的制备过程中,干燥方法起到了至关重要的作用。常用的干燥方法有超临界二氧化碳干燥、冷冻干燥和常压干燥。例如, Lee 等^[18]利用乙醇在高温低压条件下不溶于超临界 CO_2 来形成糠醛

醇凝胶微球,接着改变温度和压力,使乙醇可以溶于超临界 CO_2 ,实现乙醇的脱除,巧妙地直接得到了糠醛气凝胶微球。超临界二氧化碳干燥所得到的气凝胶微球相较于冷冻干燥和常压干燥得到的微球往往具有更高的比表面积。这是因为冷冻干燥和常压干燥时,在表面张力和毛细作用下,气凝胶的多孔结构易被破坏,引起比表面积和孔隙率的降低。但是,超临界干燥需要复杂的操作程序和高昂的生产成本,大大限制了其在实际生产生活中的应用。目前,由于冷冻干燥技术的成熟,在一些领域,已开始逐渐取代超临界干燥。

相较而言,常压干燥制备气凝胶微球具有更大的研究潜力和应用价值。为了避免气凝胶在常压干燥下表面张力导致的破坏作用,通常可以考虑两种方法:(1)表面基团改性;(2)低表面张力溶剂交换,之后再干燥。Smith 等^[19]在 1992 年提出了采用烷基卤素类复合物 R_xMX_y (R 指烷基,如 CH_3 —, C_2H_5 —等,M 指 Si 或者 Al,X 为卤素,通常为 Cl)对硅气凝胶进行疏水表面修饰,可以实现常压干燥,得到的气凝胶与由超临界 CO_2 干燥法得到的气凝胶结构一致。这为气凝胶微球实现常压干燥给予了一定的启示。其实,相较于块状气凝胶,由于气凝胶微球干燥速度更快,尺寸较小,球形使得张力更容易释放,故更容易实现常压干燥,例如,Yun 等^[9]以甲基三甲氧基硅烷(MTMS)为前驱体,通过增加凝胶时间及简单表面改性,在常压干燥条件下就制备得到了超疏水性的二氧化硅气凝胶微球。

2 气凝胶微球的应用

目前,已报道的气凝胶微球按种类可分为以二氧化硅为代表的无机氧化物气凝胶微球、碳基气凝胶微球和有机聚合物气凝胶微球(如淀粉、乳清/壳聚糖气凝胶微球等)三种,这三种气凝胶微球在吸附分离、生物医药、能源存储、有机催化等领域都具有广泛的应用价值。

2.1 无机氧化物气凝胶微球及其应用

无机氧化物气凝胶微球主要指二氧化硅及其杂化气凝胶微球。二氧化硅气凝胶微球本身基本不具备使用价值,但经过化学改性或者与其它功能材料复合后,所得复合气凝胶微球往往具备较高的应用价值。

2.1.1 吸附分离 Liu 等^[20]通过乳液-凝胶和常压干燥法制备了二氧化钛/二氧化硅复合气凝胶微球(TSAMs)。这些微球具有和超临界干燥时类似的微观结构,具有 $415\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 的比表面积和大量 $2\text{nm}\sim 35\text{nm}$ 的介孔。当作为光催化剂降解亚甲基蓝(MB)时,这些气凝胶微球表现出远高于商业化二氧化钛光触媒 P25 的催化活性,同时,也优于块状二氧化钛/二氧化硅复合气凝胶(MTSAs),表现出其在光催化领域的应用潜力。Yu 等^[21]通过注射乳化法和超临界干燥也制备了约 2mm 左右大小的二氧化钛/二氧化硅复合气凝胶微球。这些微球不仅对罗丹明 B(RhB)具有很高的吸附能力,还具有优良的光催化性能和重复利用性能。因此,可以用于水中有机污染物的处理。Yun 等^[9]制备的超疏水 SiO_2 气凝胶微球对常见油类和有机溶剂具有 5~11 倍自身重量的吸附作用,而且其强度高,通过挤压的方式可以实现有机液体和气凝胶微球的回收利用,因此可用于化学试剂/油类的清理。

2.1.2 生物医药 Alnaief 等^[22]将制备的二氧化硅气凝胶微球进行表面疏水处理后作为药物载体,成功实现了布洛芬(Ibuprofen)在 pH 调控下的控制释放。这种方法为药物在刺激(如热、pH、酶等)下的释放提供了另一种机理,能大大扩展气凝胶在药物控释领域的应用范围。

2.2 碳基气凝胶微球及其应用

碳基气凝胶微球由于其独特表面性质、高比表面积和导电性能,在吸附分离、能源存储等方面具有应用价值。

2.2.1 吸附分离 Yamamoto 等^[23]以甲醛、间苯二酚为反应物,通过反相乳液聚合法制备了酚醛水凝胶微球,再经过冷冻干燥和高温裂解,得到了碳基气凝胶微球。通过调节乳液温度和裂解温度,不仅可以制备表面具有介孔的微球,还可以制备表面具有孔径小于乙醇或 CO_2 分子的极微孔气凝胶微球。

Yamamoto 等^[23]将这种微球装入 250mm×21mm 的不锈钢柱中,成功实现了对苯、甲苯、邻二甲苯三种小分子的分离,显示了碳基气凝胶微球作为填充材料在高性能液相色谱柱中的应用潜力。Yamamoto 等^[24]还将类似的碳基气凝胶微球用在了气体分离中,发现这些微球在不同压力下对氮气的吸附速率远大于氧气,而在不同温度下对氮气和氧气具有类似的吸附常数。

Liao 等^[15]采用静电喷射和径向冷冻解冻技术,首次制备了具有中心发散状微孔道结构的氧化石墨烯气凝胶微球。微球的形态尺寸可以通过静电喷射参数的调整进行控制。经过两步热还原,氧化石墨烯气凝胶微球转变为结构不变的还原氧化石墨烯气凝胶微球。由于其高度多孔的分层级疏水结构和微球的堆积效应,还原氧化石墨烯气凝胶微球对常见有机溶剂和油类表现出高达 60g·g⁻¹~214g·g⁻¹ 的出色吸附性能和较高的循环使用性能(见图 4),体现了其在水处理中的巨大应用潜力。

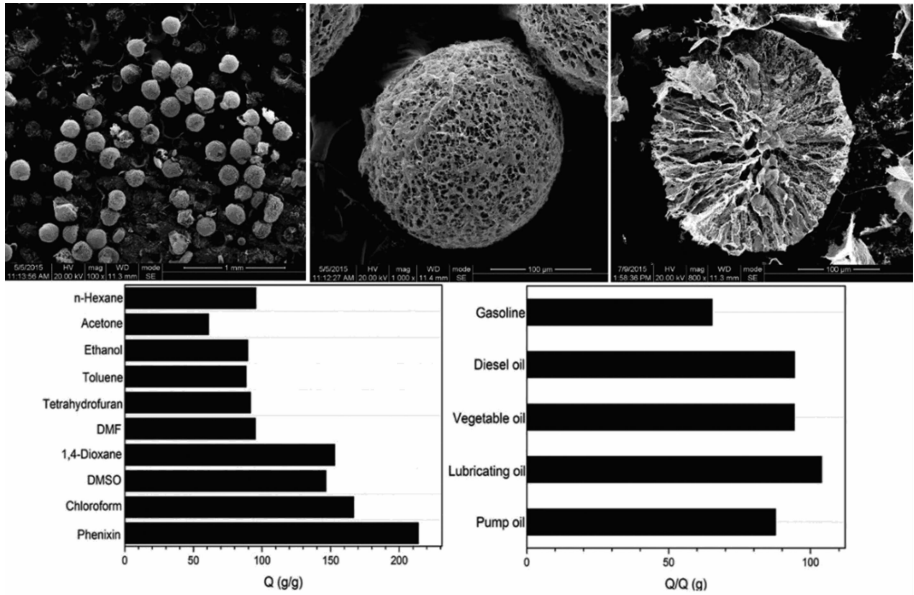


图 4 石墨烯气凝胶微球及其对多种有机液体的吸附容量^[15]

Figure 4 SEM of graphene aerogel microspheres and their adsorption capacities for various organics^[15]

2.2.2 能源存储 Liu 等^[25]采用和 Yamamoto 同样的反相乳液聚合法制备了酚醛水凝胶微球,通过常压干燥和高温裂解制备了碳基气凝胶微球。这些气凝胶微球的高比表面积(626m²·g⁻¹)和高介孔体积(0.69cm³·g⁻¹),使得其能应用于超级电容器。当这些微球作为超级电容器的电极时,可以得到高达 197F·g⁻¹ 的比电容。Wang 等^[10]制备了类似的具有介孔的碳基气凝胶微球,但这些微球尺寸更小,约 4μm。随后的电化学性能测试表明,这些气凝胶微球作为超级电容器的电极时性能非常出色,具有高比电容(187.08F·g⁻¹),优良的循环稳定性(大于 5000 次仍能维持在 99% 以上的库仑效率)和较低的电阻(6M KOH 电极)。

Benabithe 等^[26,27]研究比较了碳基气凝胶微球和碳基块状气凝胶用于超级电容器电极时的电化学性能,研究发现,两者微观结构上的主要区别在于块状气凝胶大部分为介孔结构,而气凝胶微球为微孔结构。同时,虽然块状气凝胶的电化学行为好于气凝胶微球,但是由于气凝胶微球较高的颗粒堆积密度^[27],其重量比电容和体积比电容^[27]都高于块状气凝胶。

2.3 有机聚合物气凝胶微球及其应用

有机聚合物气凝胶微球主要包含聚多糖类气凝胶微球和醋酸纤维素气凝胶微球,由于其优异的生物相容性和表面丰富的官能团,在吸附分离、生物医药、有机催化等领域具有重要的应用价值。

2.3.1 吸附分离 Deze 等^[28]通过球滴法和超临界 CO₂ 干燥制备了海藻酸钠气凝胶微球。这些微球对 Cu²⁺ 和 Cd²⁺ 的吸附量分别高达 126.82mg·g⁻¹ 和 244.55mg·g⁻¹,而且吸附速度也很快。类似地,

Ennajih 等^[29]也采用超临界干燥制备了具有高吸附性能的壳聚糖/蒙脱石杂化气凝胶微球。由于高比表面积,其对亚甲基蓝的吸附能力三倍于常压干燥的干凝胶微球。

Zhai 等^[13]通过乳化-原位冷冻干燥法制备了聚乙烯醇(PVA)/醋酸纤维素纳米纤维(CNF)杂化气凝胶微球。这些微球对油类和有机溶剂表现出极高的吸附能力(如对氯仿的吸附量可达 $140\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)和较快的吸附速度(见图 5a)。同时,Zhai 等还系统研究了微球尺寸对其吸附能力的影响,发现尺寸越大,其具有更多的活性点便于吸附,因此吸附能力越强。这种 PVA/CNF 杂化气凝胶微球作为超吸附剂在诸如石油泄漏等水污染事故中具有极高的应用价值。

2.3.2 生物医药 Carlos 等^[2]采用乳液-凝胶法和超临界干燥制备了淀粉基气凝胶微球,研究表明这些微球对药物酮洛芬(ketoprofen)的负载能力可以高达 $1.1\times 10^{-3}\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ 。2015 年^[30],他们又进一步制备了更多种类的聚多糖气凝胶微球(如淀粉、果胶、海藻酸钠气凝胶微球),并系统地研究了这些负载了药物(酮洛芬或安息香酸)的微球在 pH 1.2 和 6.8 下的控制释放行为和机理,证明了采用聚多糖类气凝胶微球作为载体来实现药物的控制释放的可能性。

Cai 等^[14]利用压力喷雾和冷冻干燥的方法制备了天然纤维素纳米纤维气凝胶微球。由于高度多孔的网络结构,这些微球具有很高的保水量($\sim 100\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)。经过共价交联后,这些微球的结构稳定性大大提升,能耐极端环境。当这些气凝胶微球作为 3T3 NIH 的细胞培养支架时,表现出良好的生物相容性(见图 5b)。

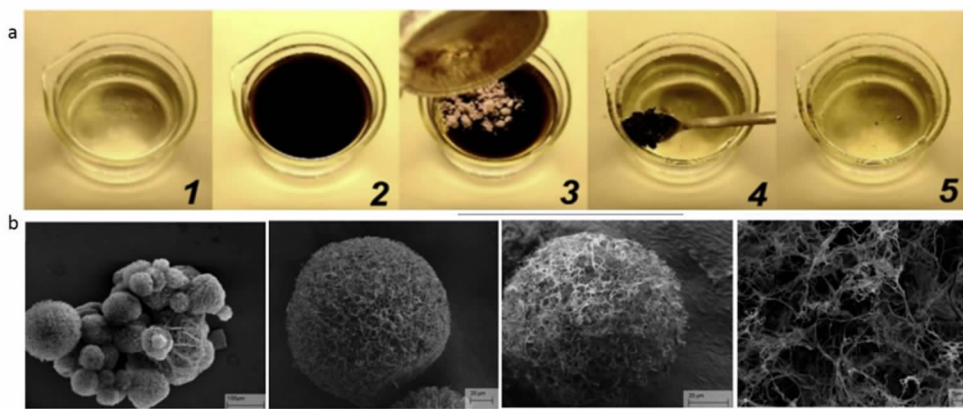


图 5 a. PVA/CNF 气凝胶微球对石油的吸附^[13]; b. 作为细胞培养基的天然纤维素气凝胶微球^[14]

Figure 5 a. Absorption ability of the PVA/CNF aerogel microspheres for petroleum^[13];

b. SEM of the natural cellulose aerogel microspheres used as cell culture^[14]

2.3.3 有机催化 Ricci 等^[31]将制备的壳聚糖气凝胶微球应用在水相羟醛缩合反应的不对称催化中,结果表明,这些微球不仅催化效率高、产率高,而且具有高度的产物立体异构选择性(高达 93%)和循环利用性。

Valentin 等^[32]通过球滴法和超临界干燥制备了壳聚糖、卡拉胶、海藻酸钠三种聚多糖类气凝胶微球,研究表明,这些气凝胶微球具有 $300\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}\sim 500\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 的高比表面积和多孔网络结构。将这些气凝胶微球浸渍在 Pd(TPPTS)₂ 水溶液中处理后可成为异相催化剂,在各种烯丙基取代反应中都表现出高效性和可重复利用性。类似地,Kadib 等^[33]在壳聚糖气凝胶微球表面生长了氧化钒、氧化钨和氧化钼纳米束,得到了复合的气凝胶微球。这些杂化微球在常压低温下不需要加入碱就能实现对肉桂醇氧化反应的高效催化。Molvinger^[34]也制备了壳聚糖/二氧化硅有机无机杂化气凝胶微球。壳聚糖表面具有的羟基和氨基是很多金属有机复合物的有效锚定官能团,因此,壳聚糖可以作为多相分子催化剂。在单甘酯的合成中,这些壳聚糖/二氧化硅杂化气凝胶微球表现出良好的催化转化性和选择催化性,再次证明了这类微球作为异相催化剂的应用价值。

3 结 论

综上所述,作为一种独特的结构材料,气凝胶微球的制备方法和应用研究近年来发展迅速。由于气凝胶微球具有独特的宏观球状外形、三维网络拓扑微结构、高孔隙率、轻质和出色的化学稳定性等特点,其在能源存储和转化、环境保护和处理、复合材料、生物技术等领域的应用与开发已经受到了国内外研究人员的高度重视。可以预测,以后将产生更多种类更多用途的气凝胶微球材料。但是,气凝胶微球材料目前仍存在力学强度低、孔结构难以控制、制备方法复杂、生产成本低、储运不便等缺点,解决这些问题需要从开发制备新方法上入手。在应用领域方面,目前的研究多集中在气凝胶微球本身的性能上,鲜有利用气凝胶微球作为填料的优势进行复合新材料开发和应用研究。这些问题的解决仍需研究人员的不懈努力。

参考文献:

- [1] Kistler S S. *Nature*, 1931, 127: 741.
- [2] García-González C A, Uy J J, Alnaief M, Smirnova I. *Carbohydr Polym*, 2012, 88: 1378~1386.
- [3] Ulker Z, Erkey C. *J Control Release*, 2014, 177: 51~63.
- [4] Trung N B, Van Tam T, Kim H R, Hur S H, Kim E J, Choi W M. *Chem Eng J*, 2014, 255: 89~96.
- [5] Upadhye R S, Henning S A. US7620123-N; US5227239-A. 1993.
- [6] Kaschmitter J L, Kong F, Mayer S T, Pekala R W. US5508341-A. 1996.
- [7] Kaschmitter J L, Mayer S T, Kong F, Pekala R W. US5908896-A. 1999.
- [8] Pekala R W, Hrubesh L W. US5731360-A. 1998.
- [9] Yun S, Luo H, Gao Y. *RSC Adv*, 2014, 4: 4535~4542.
- [10] Wang X, Liu L, Wang X, Bai L, Wu H, Zhang X, Yi L, Chen Q. *J Solid State Electr*, 2010, 15: 643~648.
- [11] Yamamoto T, Ohmori T, Kim Y H. *Micropor Mesopor Mat*, 2008, 112: 211~218.
- [12] Chaichanawong J, Kongcharoen K, Areerat S. *Adv Powder Technol*, 2013, 24: 891~896.
- [13] Zhai T, Zheng Q, Cai Z, Xia H, Gong S. *Carbohydr Polym*, 2016, 148: 300~308.
- [14] Cai H, Sharma S, Liu W, Mu W, Liu W, Zhang X, Deng Y. *Biomacromolecules*, 2014, 15: 2540~2547.
- [15] Liao S, Zhai T, Xia H. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 1068~1077.
- [16] Sarawade P B, Kim J K, Hilonga A, Quang D V, Jeon S J, Kim H T. *J Non-Cryst Solids*, 2011, 357: 2156~2162.
- [17] Valentin R, Molvinger K, Quignard F O, Di Renzo F. *Macromol Symp*, 2005, 222: 93~102.
- [18] Lee K N, Lee H J, Lee J Y, Kim J H. *J Disper Sci Technol*, 2001, 22: 79~87.
- [19] Smith D M, Deshpande R, Brinke C J. *MRS Online Proceedings Library Archive*, 1992, 271: 567~572.
- [20] Liu M, Gan L, Pang Y, Xu Z, Hao Z, Chen L. *Colloids Surfaces A*, 2008, 317: 490~495.
- [21] Yu Y, Zhu M, Liang W, Rhodes S, Fang J. *RSC Adv*, 2015, 5: 72437~72443.
- [22] Alnaief M, Antonyuk S, Hentzschel C M, Leopold C S, Heinrich S, Smirnova I. *Micropor Mesopor Mat*, 2012, 160: 167~173.
- [23] Yamamoto T, Sugimoto T, Suzuki T, Mukai S, Tamon H. *Carbon*, 2002, 40: 1345~1351.
- [24] Yamamoto T, Endo A, Ohmori T, Nakaiwa M. *Carbon*, 2004, 42: 1671~1676.
- [25] Liu N, Zhang S, Fu R, Dresselhaus M S, Dresselhaus G. *J Appl Polym Sci*, 2007, 104: 2849~2855.
- [26] Zapata-Benabithé Z, Carrasco-Marin F, de Vicente J, Moreno-Castilla C. *Langmuir*, 2013, 29: 6166~6173.
- [27] Zapata-Benabithé Z, de Vicente J, Carrasco-Marin F, Moreno-Castilla C. *Carbon*, 2013, 55: 260~268.
- [28] Deze E G, Papageorgiou S K, Favvas E P, Katsaros F K. *Chem Eng J*, 2012, 209: 537~546.
- [29] Ennajih H, Bouhfid R, Essassi E M, Bousmina M, El Kadib A. *Micropor Mesopor Mat*, 2012, 152: 208~213.
- [30] Garcia-Gonzalez C A, Jin M, Gerth J, Alvarez-Lorenzo C, Smirnova I. *Carbohydr Polym*, 2015, 117: 797~806.
- [31] Ricci A, Bernardi L, Gioia C, Vierucci S, Robitzer M, Quignard F. *Chem Commun*, 2010, 46: 6288~6290.
- [32] Valentin R, Molvinger K, Viton C, Domard A, Quignard F. *Biomacromolecules*, 2005, 6: 2785~2792.
- [33] El Kadib A, Primo A, Molvinger K, Bousmina M, Brunel D. *Chemistry*, 2011, 17: 7940~7946.
- [34] Molvinger K, Quignard F, Brunel D, Boissiere M, Devoisselle J M. *Chem Mater*, 2004, 16: 3367~3372.

Preparation and Applications of Aerogel Microspheres

LIAO Shu-chi, TIAN Li-rong, HE Miao, HU Xiao-dong, XIA He-sheng*

(State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: Different from conventional aerogel monoliths, aerogel microspheres are new kind of aerogel materials with unique structures. Aerogel microspheres has micron size and is composed of nanoscale materials with the aerogel-featured unique heat, sound, light, electrical properties as well as complex three-dimensional topology networks, which means they have a wide application potential in the fields such as biological medicine, environmental remediation, functional carrier, energy storage and conversion, etc. In recent years, the research progress of aerogel microspheres has been rapidly growing, however, there is rare review on aerogel microspheres. In this paper, based on the latest research progress in the fields of aerogel microspheres, we made a brief review on preparation methods, different types and applications in medicine, environment, energy fields of aerogel microspheres.

Key words: Aerogel; Microsphere; Emulsion method; Spray