

SiO₂ 气凝胶的研究现状与应用

马 荣, 童跃进, 关怀民

(福建师范大学化学与材料学院材料系, 福州 350108)

摘要 综述了 SiO₂ 气凝胶的原料、凝胶工艺、干燥工艺、性能与应用的基本规律和最新进展, 展望了 SiO₂ 气凝胶未来的研究方向。在 SiO₂ 气凝胶优异性能被广泛认同的前提下, 工艺研究的重心集中在克服低成本化和强度、吸湿性等, 应用研究主要集中在热学、吸附与催化等领域。

关键词 SiO₂ 气凝胶 工艺 性能 应用

Current Research and Applications of Silica Aerogels

MA Rong, TONG Yuejin, GUAN Huaimin

(Department of Materials, School of Chemistry & Materials, Fujian Normal University, Fuzhou 350108)

Abstract The principles and the latest developments of silica aerogels are reviewed, including raw materials, gelation technologies, drying technologies, performances and applications. Also the current and the future research trends are evaluated briefly. While the outstanding performances of silica aerogels have been recognized widely, the preparation technologies are centered on lower cost processes and improvements in some main defects of silica aerogels. At the same time, study on thermal insulation, absorption and catalysis is the mainstream in the application fields.

Key words silica, aerogel, technology, performance, application

SiO₂ 气凝胶具有超低的密度(0.003~0.2g/cm³)、超高的气孔率(80%~99.8%)和超细的结构(微观网络骨架与孔隙一般都进入纳米范畴,比表面积可达800m²/g以上),由此带来一系列热、光、电、声、吸附方面的优异性能,在保温隔热、光导、介电、声阻隔音、吸附、催化等领域有着广阔的应用前景。

1 SiO₂ 气凝胶的内涵与外延

界定 SiO₂ 气凝胶容易产生歧义。Kistler 在 1931 年首次以水玻璃为原料采用超临界干燥方法成功地制备了 SiO₂ 气凝胶^[1], 并由此将气凝胶定义为湿凝胶经超临界干燥得到的材料。这一定义体现了对凝胶过程和干燥方式的共同关注。然而, 经过数十年的发展, 特别是 20 世纪 90 年代中后期, 随着湿凝胶常压干燥技术的出现, 另一种气凝胶定义又被提出: 将空气作为分散介质的凝胶——湿凝胶中的液体被气体所取代, 同时凝胶的网络结构基本保持不变^[2]。SiO₂ 气凝胶的外延因此扩展, 也包括了其他亚临界、常压干燥、冷冻干燥等工艺的产物, 如干凝胶(一般于常压干燥, 密度明显较大)、冷冻凝胶等。干燥工艺的差异常常对应于结构和性能的明显区别, 如气孔率为 60%~99.8%, 密度量级为 10⁻¹~10⁻³ g/cm³。

尺寸和形状对于 SiO₂ 气凝胶的性能和应用有着重要的影响。从形态上说, 典型的 SiO₂ 气凝胶是指宏观块状材料^[3], 也可以是颗粒^[4](规则的球状对于应用尤其重要, 如图

1^[5]中的微球直径达到 20μm) 和更细的粉末^[6](也有是否规则的区别), 而薄膜也是颇具前景的应用形式^[7]。

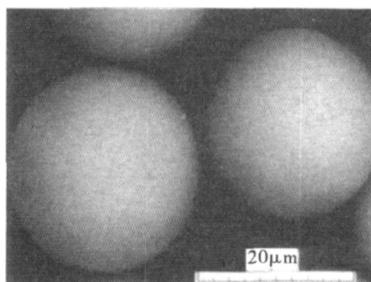


图 1 SiO₂ 气凝胶微球的 SEM 图^[5]

Fig 1 SEM image of silica aerogel microspheres^[5]

2 SiO₂ 气凝胶的硅源

制备 SiO₂ 气凝胶的传统原料是较昂贵的正硅酸乙酯 (TEOS), 即 Si(OCH₂CH₃)₄, 甚至是有毒性的正硅酸甲酯 (TMOS), 因此人们正积极尝试各种新的硅源, 如甲基三乙氧基硅烷^[8,9]、多聚硅氧烷^[10]、水玻璃^[11]和硅溶胶, 产品需要用洗涤或低温沉淀等工艺分离产生的盐类纯化。少数研究直接采用稻壳为原料制备 SiO₂ 气凝胶, 但根据气凝胶定义(应经过湿凝胶阶段)和制品的性能, 笔者认为这种归属不够恰当。如果采用稻壳灰, 其基本过程与气凝胶符合, 制品性能也逐渐提高, 尤其受到国内学者的关注^[12]。

3 SiO₂ 气凝胶的溶胶-凝胶工艺

在 SiO₂ 气凝胶制备工艺中, 溶胶-凝胶过程受到众多因素控制, 以下分别讨论。由于 TEOS 在原料中占主流地位, 下列工艺讨论一般也针对 TEOS 路线。如果是非 TEOS 原料, 文中“溶剂量”和“催化剂”之类的概念往往是不适用的, 而工艺影响更是缺乏研究。

3.1 水量对 SiO₂ 溶胶-凝胶的影响

研究认为, 随着水相对 TEOS 的增加, 凝胶时间基本呈明显的线性下降, 这与 TEOS 的水解速率受水量影响一致。但如果水相对 TEOS 超过水解反应的理论物质的量比 4 以后, 水作为缩聚反应的生成物又会使凝胶时间逐渐延长^[13]。研究发现水量的相对增加对成品性能(如密度)有显著不利的影响, 认为凝胶中水分的增加提高了后续工艺的难度, 容易导致收缩的显著加剧^[14]。

3.2 溶剂量对 SiO₂ 溶胶-凝胶的影响

TEOS 的溶剂一般采用醇类。认为溶剂对体系还产生了稀释与占位作用, 因此溶剂的增加常常对气凝胶的性能有利。研究认为凝胶时间一般与溶剂量成正比, 成品密度与溶剂量成反比。但是, 溶剂量过多不利于成品强度。通过正交试验认为, $n(\text{TEOS}) : n(\text{水}) : n(\text{乙醇}) = 1 : 4.5 : 10$ 较为理想^[15]。文献^[16]通过高溶剂量(是硅溶胶体积的 5~50 倍)和密闭高温凝胶(100~200 °C)的工艺得到最低密度为 3 mg/cm³ 的 SiO₂ 气凝胶, 已达到气凝胶的吉尼斯最轻固体的记录, 而且不需要其他特殊的干燥手段。

3.3 凝胶温度对 SiO₂ 溶胶-凝胶的影响

温度升高有利于溶胶微粒的相互碰撞而凝结, 认为与凝胶时间基本成反比关系, 但过高的温度容易导致结构的不均与粗大, 因此一般研究中凝胶温度应低于 70 °C。

3.4 催化剂对 SiO₂ 溶胶-凝胶的影响

目前 SiO₂ 气凝胶制备普遍采用先酸后碱的两步法, 低 pH 值有利于 TEOS 的水解, 高 pH 值有利于溶胶的缩聚, 2 种反应互相竞争^[17], 因此在酸性体系中逐渐提高 pH 值时将导致凝胶时间的急剧缩短, 乃至瞬间凝胶。凝胶时间相对 pH 值接近线性下降, 但接近中性后趋于稳定^[18]。由此可能对凝胶结构产生明显影响, 如一般偏碱性条件下的产物透明性较差, 折射率低, 认为这与结构、孔隙粗大有关^[19]。

酸性催化剂没有特殊的约束, 常用的为盐酸、硫酸, 乃至酸性阳离子树脂。除 pH 值外, 催化剂的种类也可能对凝胶过程产生明显影响, 其中 HF 特别受到研究者的关注: Pope 较早研究了不同酸催化的不同效果^[20], 发现 HF 具有最短的凝胶时间, Andrianov 等探索了催化机理^[21,22]。碱性催化剂通常采用的是 NaOH 或氨水。

4 SiO₂ 凝胶的干燥

SiO₂ 醇凝胶或水凝胶需要干燥才能制得气凝胶, 而一般的干燥方式将由于表面张力作用于薄弱的网络结构而导致产物明显收缩甚至破碎, 致使 SiO₂ 气凝胶的优异性能损失殆尽。所以, 适当的干燥工艺是 SiO₂ 气凝胶制备工艺的核心环节, 如表 1^[23] 所示。

表 1 不同干燥方法的优缺点比较^[23]

Table 1 Comparison of some drying technologies^[23]

干燥方法	优点	缺点
超临界干燥法	能获得完整结构的气凝胶, 孔洞率可达 99.8% 以上	设备费用昂贵, 干燥工艺参数控制复杂
常压干燥法	操作简单、费用低、产品质量提高潜力大	干燥产物受干燥条件影响大, 易开裂和收缩, 干燥时间长, 产品密度值有限, 产生不需要的副产品, 替换溶剂浪费量大
干燥压力介于常压和超临界压力之间的干燥	降低压力设备费用, 产品完整性好	不同溶剂的极限压力值有待进一步研究, 所得产品有开裂和收缩的趋势
冷冻干燥法	操作简单, 费用低	干燥时间长, 易开裂, 气孔率低, 干燥成功率低

4.1 超临界干燥技术

超临界干燥技术是经典的干燥方法, 典型流程如图 2 所示。其原理是通过高温、高压使干燥介质(常用二氧化碳)达到超临界状态, 消除气液界面, 避免表面张力, 保持凝胶的良好性能^[24]。如以乙醇为干燥介质, 正交实验优化后的干燥温度约为 270 °C, 压力为 12 MPa^[25]。从产品性能的角度考虑, 超临界干燥至今仍具有不可替代的优势并得到工业化, 但高达数十上百大气压的临界压力(详见表 2)对设备、成本、操作技术以致安全都造成较大负担, 甚至出现设备爆炸的事故, 因此目前研究者常常更热衷于超临界干燥技术的替代。

传统处理周期可以是 40h 或更长, 但逐渐开发了超临界

萃取干燥(用超临界干燥介质萃取原有溶液)、压力脉冲、惰性气体预加压等工艺加以明显改善^[26]。更方便的工艺是在亚临界状态下用惰性气体代替传统干燥介质, 据报道同样可以获得良好的效果^[27]。

4.2 非超临界干燥技术

非超临界干燥技术包括常压干燥、亚临界干燥、冷冻干燥等。亚临界干燥类似于超临界干燥, 只是温度和压力低于临界点, 工艺上处于一个尴尬的地位, 对其机理的研究也较少^[28]。冷冻干燥是依靠低温将液气界面转化为固气界面, 通过升华去除溶剂, 同样能避免表面张力的不利影响。冷冻干燥虽然没有高压的要求, 但改成了低温低压, 更不利的是, 制

品的性能受到影响:液体转变为固体带来的应力会不同程度地破坏网络结构,并因此容易粉末化。

因此目前非超临界干燥技术的主要研究方向是常压干燥^[29,30]。该技术可以从不同角度分类:从技术大类可分为物理方式和化学方式,从着眼点可分为网络结构(均匀细密)强韧化、溶剂表面张力降低等,具体工艺手段包括化学干燥控制剂、陈化、溶剂置换、凝胶化学改性等,下面将逐一讨论。实际操作中,为了达到良好的干燥效果,这些方法一般酌情并用,但整体干燥周期可达数日之久,否则干燥制品的性能不够理想^[31]。

表2 常用干燥介质的超临界参数

Table 2 Critical parameters of some drying mediums

干燥介质	沸点 ℃	临界温度 ℃	临界压力 MPa	临界密度 g/cm ³
二氧化碳	78.5	31.1	7.29	0.468
氨	33.4	135.2	11.33	0.236
甲醇	64.6	239.4	7.99	0.272
乙醇	78.3	243.0	6.30	0.276
苯	80.1	288.9	4.83	0.302
异丙醇	82.2	235.1	4.70	0.273
正丙醇	97.2	263.5	5.10	0.275
水	100.0	374.1	21.76	0.322

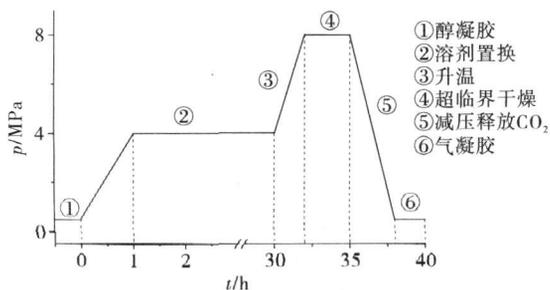


图2 CO₂超临界干燥流程示意图

Fig. 2 Schematic diagram of CO₂ supercritical drying process

(1) 干燥控制剂

干燥控制剂(DCCA)是在凝胶之前加入的添加剂,能延长凝胶时间,促进结构均匀化,防止干燥时凝胶的破碎。

典型的干燥控制剂是二甲基甲酰胺(DMF),以及二甲基乙酰胺、甲酰胺、乙酰胺、丙三醇、草酸、乙二醇、聚乙二醇等^[32]。

(2) 陈化

陈化工艺可细分为脱水收缩和老化。脱水收缩可被认为是凝胶反应的继续,发生在相邻羟基,结果是凝胶的强度提高,体积有所收缩。老化是指沉淀之间因曲率半径导致的溶解和再沉积过程,从而减少相对细小的结构和孔隙,提高网络的均匀性,防止凝胶在后续工艺中的破碎。由于温度对陈化的促进作用,陈化常常在50~70℃的环境下进行。不同研究中陈化工艺彼此差异很大,如时间从极短到10天都有,对于陈化工艺的研究整体上仍然不够系统。

(3) 溶剂置换

溶剂置换的主要思路是用表面张力较小(常见有关溶剂的表面张力见表3)的溶剂置换原有凝胶中的液相,减少干燥应力和由此带来的收缩和破碎^[33]。鉴于SiO₂水(醇)凝胶超细的结构,溶剂置换很明显是一个需要时间和反复的过程。

表3 常见有关溶剂的表面张力(20℃)

Table 3 Surface tension of some solvents(20℃)

溶剂	水	乙醇	丙酮	正己烷	三甲基硅氧烷
γ/(mN/m)	72.75	30.84	26.26	18.40	17.76

共沸蒸馏可被认为是一种溶剂置换的特例,它可以明显缩短处理时间。在加热条件下,特定有机溶剂与水形成二元共沸混合物,以恒定的比例在其共沸温度下蒸出,达到干燥的效果,甚至同时利用溶剂改性,其中较为典型的有机溶剂是正丁醇。有报道利用正辛醇共沸蒸馏,同时加入催化剂进行酯化反应,一步完成了干燥和疏水处理^[34]。

(4) 凝胶化学改性

通过化学反应可将SiO₂水(醇)凝胶内表面硅醇基团硅烷化,达到疏水的状态,进而排除残留水分,使气凝胶收缩率、透光率、疏水性等指标明显提高,如接触角常可达到125°以上^[35,36]。

目前采用最多的是三甲基氯硅烷(TMCS),其排水机理如图3所示。也有人采用六甲基二硅氧烷(HMDSO)或与TMCS混合改性^[37],或者使用六甲基二硅氮烷(HMDZ)^[38]。采用无氯改性剂的一个优势是避免盐酸产物对容器的腐蚀,但容易增加成本^[39]。

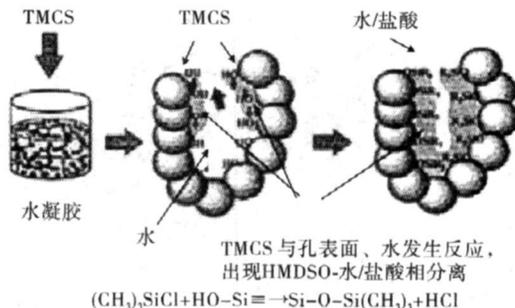


图3 硅烷化排水示意图

Fig. 3 Schematic diagram of drying by silanization

从工艺上看,凝胶化学改性一般放在溶剂置换的后面,而溶剂置换往往需要数天的漫长周期,因此有研究致力于“一步法”干燥工艺,如采用异丙醇(乙醇)/三甲基氯硅烷/庚烷混合液处理^[40-42],省略溶剂置换步骤,认为得到的产物性能并不低于分步方法。也有报道在制备一开始就加入改性剂甲基三乙氧基硅烷,认为其缓慢水解的产物对较早生成的凝胶实现了改性^[43]。

(5) 干燥温度

值得注意的是并非低温就有利于制品的性能,研究认为通过缓慢加热到350℃,可以利用凝胶内部气体的膨胀达到某种“回弹”效应,从而得到性能优良的制品^[44]。

5 结构

SiO₂ 气凝胶的基本结构如图 4 所示,其微观照片如图 5^[45]所示,其中气凝胶物质呈链状或串珠状结构,直径在十几纳米以下。通常 SiO₂ 气凝胶的孔径分布较窄,主要是开放与联通的介孔,已有专利利用其特殊孔洞结构制备纳米银线^[46],甚至用于贮存乙炔等危险能源气体。

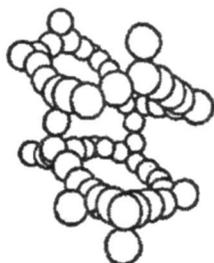


图 4 SiO₂ 气凝胶的微观结构示意图

Fig. 4 The schematic microstructure of silica aerogels

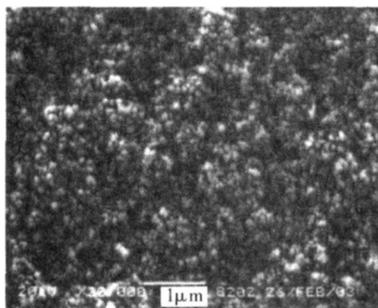


图 5 SiO₂ 气凝胶的 SEM 照片^[45]

Fig. 5 SEM image of silica aerogel^[45]

普通 SiO₂ 气凝胶的孔结构呈无序状态,而有序介孔材料的发明将此根本改变。以 1992 年美孚公司的研究为代表,通过加入表面活性剂等模板剂,制备了 SiO₂ 等有序介孔材料,其中的孔呈现六方、立方等有序状态,并因此产生 XRD 特征衍射峰。虽然从工艺和性能上看 SiO₂ 有序介孔材料可以进入广义气凝胶的范畴,但在有序介孔的光环下没有提出气凝胶的概念。

类似地,也可以将用经典的 Stöber 法等制备的可控直径(0.05~2μm)单分散胶体颗粒,特别是由此组装的胶体晶体理解为广义气凝胶的范畴。

6 SiO₂ 气凝胶的性能与应用进展

虽然 SiO₂ 气凝胶的应用很广泛,如星际捕捉(切伦科夫阈值探测器)、防爆材料、光学器件(折射率低并可调、透明度高),但其主要应用领域大致为以下几个方面。

6.1 热学特性与应用

从图 6 中的数据可以看到气凝胶的突出优势,因此保温隔热是 SiO₂ 气凝胶的典型应用,目前仍是最受研究者关注的领域^[47,48]。由于其中大量细小气孔的尺寸处于纳米级,小于空气分子 70nm 的平均自由程,导致 SiO₂ 气凝胶的导热率

低于 0.02W/(m·K),甚至达到 0.013W/(m·K),比空气的 0.023W/(m·K)更低。

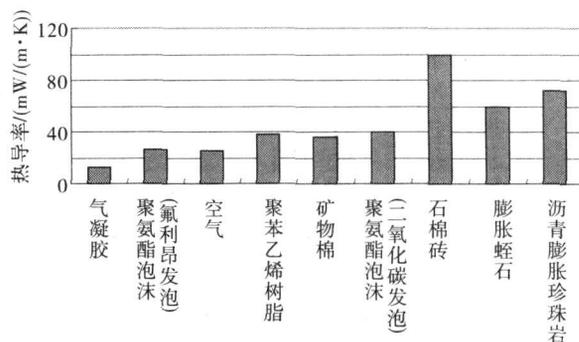


图 6 常见绝热材料的热导率

Fig. 6 Thermal conductivity of some thermal insulating materials

有研究将 SiO₂ 气凝胶热处理以考察其结构和性能的变化,如疏水性 SiO₂ 气凝胶的使用温度一般低于 450℃,否则向亲水性转变^[49]。但另一方面这种简单工艺可得到疏松而亲水的 SiO₂ 气凝胶^[50],如药物载体^[51]。温度的升高将导致线收缩,密度和吸水性增加,孔隙率、孔容和比表面下降,600 以上(与升温制度有关)容易加速上述性能恶化,1000℃以上将生成多晶,多孔结构消失^[52]。如果浸渍硝酸铁溶液,其热稳定性还可以进一步提高^[53]。

SiO₂ 气凝胶块体材料的强韧性一般很低(强度为 10⁻¹ MPa),难以直接应用在保温隔热等场合,因此目前常以玻纤等纤维复合增强^[54,55]。图 7、图 8^[56]分别是 SiO₂ 气凝胶与纤维复合的典型工艺和微观结构照片。纤维加入的时间可以在凝胶之前,也可以在制成 SiO₂ 气凝胶颗粒或粉末之后^[57],但是可能因此导致导热率明显增大,如何尽可能削弱副作用成为相关课题^[58]。也可以膜的形式与聚酰亚胺等高分子材料复合,制备柔性隔热复合膜^[59];或者用聚四氟乙烯等将 SiO₂ 气凝胶颗粒粘合,虽然聚四氟乙烯的质量约占 1/2,但导热率仍可达到 0.025W/(m·K)甚至更低^[60]。德国赫彻斯特公司和美国卡伯特公司在 SiO₂ 气凝胶复合材料方面开展了大量研究工作。

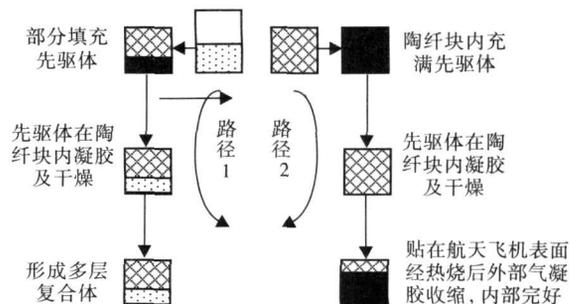


图 7 陶瓷纤维-SiO₂ 气凝胶复合绝热瓦制备工艺

Fig. 7 Manufacturing process of ceramic fiber/silica aerogel thermal insulating tile

SiO₂ 气凝胶对于可见光透明是有利于使用的。但对于

高温体系, SiO₂ 气凝胶的红外辐射透过率增大, 如何降低由此带来的辐射散热成为研究课题, 因此常常研究与红外遮光剂如 TiO₂(以光催化处理废水为应用前景而广泛采用的复合形式^[61, 62])、炭黑等的复合。

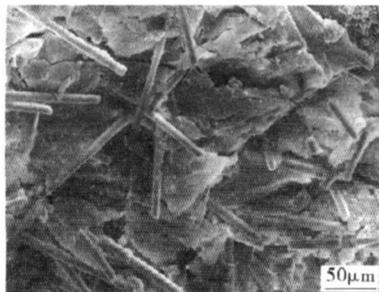


图 8 SiO₂ 气凝胶复合石英纤维材料的 SEM 照片^[56]

Fig. 8 SEM image of quartz fiber/silica aerogels composite^[56]

具体应用涵盖了科研、工业、国防的保温隔热场合, 尤其是“三航”, 还可用于生活日用的多种场合, 如建筑隔热(板材、玻璃)、衣物保暖、冰箱隔热^[63]、管道保温等, 乃至提高太阳能集热器的效率^[64]。

6.2 电学特性与应用

集成电路的衬底材料是其速度提升的瓶颈之一, 目前所用氧化铝陶瓷的介电常数较高, 虽然试图用低介电常数的高分子材料(如聚酰亚胺)替代, 但由此带来热应力问题成为新的难题。SiO₂ 气凝胶膜的介电常数很低(1~ 2), 击穿电压高, 而且膨胀系数与硅材料接近, 热稳定好, 应用到集成电路中, 可有效降低互连延迟、串扰和能耗, 有望将运算速度提高 3 倍。但目前膜的吸湿性、漏电流和机械强度(开裂)仍是不得不解决的问题^[65]。

SiO₂ 气凝胶在制备填充型绝缘、隔热制品时面临工艺上的不便, 并直接影响性能。卡伯特公司在低压下压缩 SiO₂ 气凝胶, 然后在填充空间释放致使其膨胀, 为解决此问题提供了思路^[66]。

6.3 声学特性与应用

除了高气孔、低密度, 吸音材料的另一个要求是孔隙的连通性, SiO₂ 气凝胶完全能够满足。表 4 和表 5 列出了 SiO₂ 气凝胶和常见材料声学特性与密度的关系, 可知 SiO₂ 气凝胶的声速和声阻抗在各种材料中最小, 而且都与密度密切相关^[67], 因此可调, 可制备声耦合膜。SiO₂ 气凝胶用于墙体、玻璃等场合隔音的另一个优势是兼有隔热的效果。

6.4 吸附(催化)性能与应用

SiO₂ 气凝胶的吸附功能可用于治理污染物, 实验表明它对于水(空气)中的多种污染物有明显的吸附作用, 吸附量远远超过活性炭制品^[68], 同时对体系中物质的选择性吸附可用于分离提纯^[69], 也包括色谱柱。在对水分的吸附上, SiO₂ 气凝胶具有较好的低环境湿度下的解吸能力, 并具有应用于调湿材料的前景。SiO₂ 气凝胶对油墨的吸附与固定使其能用于打印纸吸墨涂层。近年来, SiO₂ 气凝胶作为药物载体逐步得到关注, 研究认为亲水或疏水时可具有较好的药物缓释或促进释放效果^[70], 在农药载体上同样具有良好的前景。另

外, SiO₂ 气凝胶对氦、氙的吸附性使其可成为惯性约束聚变靶材料, 因而受到特别的关注^[71], 但低强度和吸湿性仍是广泛应用的重要阻碍。

表 4 不同材料的密度 ρ 声速 c 和声阻抗 Z(Z= ρc)

Table 4 Density, acoustic velocity and acoustic impedance of some materials

材料	ρ kg/m ³	c m/s	Z kg/(m ² ·s)
钢	7840	5180	4.06 × 10 ⁷
PZT 陶瓷	7900	3850	3.04 × 10 ⁷
铝	2700	5000	1.37 × 10 ⁷
水	1000	1497	1.50 × 10 ⁶
聚乙烯	900	920	8.26 × 10 ⁵
乙醇	790	1207	9.54 × 10 ⁵
SiO ₂ 气凝胶 1	250	400	1.00 × 10 ⁵
SiO ₂ 气凝胶 2	100	100	1.00 × 10 ⁴
空气	1.2	343	4.13 × 10 ³

表 5 不同密度的 SiO₂ 气凝胶的声速

Table 5 Acoustic velocity in silica aerogels of different density

气凝胶性质	数值								
密度/(g/cm ³)	0.05	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30	0.40	0.50	0.50
声速/(m/s)	80	100	150	300	400	500	750	1000	1000

SiO₂ 气凝胶的结构特征预示了相应催化剂制品的优良催化活性和选择性, Kistler 开发时的预言正在逐步实现。以 TiO₂/SiO₂ 复合气凝胶为起始, 各种过渡元素的 SiO₂ 气凝胶催化剂得到了广泛研究^[72]。但低的热导率和渗透率对传热传质产生了不利影响, 可以通过复合钢丝、热处理等工艺加以改善。

7 结语

(1) 以干燥方式改良为核心的低成本快捷工艺及对应制品的性能是目前研究的热点, 出现了多种工艺尝试, 但也说明问题明显存在。同时表面控制(如亲疏水)、形态控制(如孔隙率、颗粒度、薄膜化等)也得到了普遍关注。

(2) 除吸湿吸水的固有缺陷外, SiO₂ 气凝胶还存在机械强度不足、加工成型性差、红外隔热缺陷等, 目前正逐渐利用复合等工艺加以改善。

(3) SiO₂ 气凝胶在一些新应用领域上的基础研究以及相应性能上的适应性调整尚显不足, 尤其是前者。

参考文献

- 1 Kistler S S. Coherent expanded aerogels and jellies[J]. Nature, 1931, 127: 741
- 2 刘涛, 王慧, 曾令可, 等. SiO₂ 纳米孔超级绝热材料的研究现状[J]. 陶瓷, 2007(7): 45
- 3 Hwang S W, Jung H H, Hyun S H, et al. Effective preparation of crack-free silica aerogels via ambient drying[J]. J

- Soł-Gel Sci Techn, 2007, 41(2): 139
- 4 贾云砚, 甘礼华, 王玉栋, 等. SiO₂ 气凝胶小球的制备及表征[J]. 化工科技, 2004, 12(6): 6
 - 5 杨海龙, 倪文, 陈德平, 等. 制备工艺条件对 SiO₂ 气凝胶微球粒径及其均匀性的影响[J]. 材料导报, 2008, 22(10): 146
 - 6 Bhagat S D, Kim Y H, Suh K H, et al. Superhydrophobic silica aerogel powders with simultaneous surface modification, solvent exchange and sodium ion removal from hydrogels [J]. Microp Mesop Mater, 2008, 112(1-3): 504
 - 7 Kim G S, Hyun S H. Synthesis and characterization of silica aerogel films for inter-metal dielectrics via ambient drying [J]. Thin Solid Films, 2004, 460: 190
 - 8 Nadargi D Y, Rao A V. Methyltriethoxysilane: New precursor for synthesizing silica aerogels[J]. J Alloys Compd, 2009, 467(1-2): 397
 - 9 Bhagat S D, Chang S O, Kim Y H, et al. Methyltrimethoxy-silane based monolithic silica aerogels via ambient pressure drying[J]. Microp Mesop Mater, 2007, 100: 350
 - 10 沈军, 汪国庆, 王珏, 等. SiO₂ 气凝胶的常压制备及其热传输特性[J]. 同济大学学报, 2004, 32(8): 1106
 - 11 史非, 王立久, 刘敬肖, 等. 介孔 SiO₂ 气凝胶的常压干燥制备研究[J]. 无机化学学报, 2005, 21(11): 1632
 - 12 倪星元, 王博, 沈军, 等. 以稻壳灰基水凝胶制备疏水二氧化硅气凝胶的方法: 中国, 200810042222. 4[P]. 2009-01-21
 - 13 董志军, 李轩科, 袁观明. 莫来石纤维增强 SiO₂ 气凝胶隔热材料的制备工艺研究[J]. 应用化工, 2006, 35(6): 440
 - 14 张栋. SiO₂ 气凝胶的制备方法研究[D]. 长沙: 中南大学, 2007
 - 15 姚先周, 胡子君, 房景臣, 等. SiO₂ 气凝胶制备条件正交优化设计及其热物性[J]. 宇航材料工艺, 2009, 39(1): 32
 - 16 朱斌, 陈国. 超低密度二氧化硅气凝胶的制备: 中国, 200710050974. 0[P]. 2009-07-01
 - 17 Brinker C J, Keefer K D, Schaefer D W, et al. Sol-gel transition in simple silicates II [J]. J Non-Cryst Solids, 1984, 63(1-2): 45
 - 18 冷映丽, 沈晓东, 崔升, 等. SiO₂-TiO₂ 复合气凝胶的制备工艺研究[J]. 材料导报, 2008, 22(专辑 XI): 169
 - 19 高秀霞, 吴贞, 张伟娜, 等. 硅气凝胶最佳制备条件的研究[J]. 长春理工大学学报, 2008, 31(3): 104
 - 20 Pope E J A, Mackenzie J D. Sol-gel processing of silica II. The role of the catalyst[J]. J Non-Cryst Solids, 1986, 87: 185
 - 21 Andrianov K A. Metal Organic Polymers[M]. New York: Wiley, 1965
 - 22 周小春, 刘秋平. 催化剂对正硅酸乙酯常压合成 SiO₂ 气凝胶的研究[J]. 硅酸盐通报, 2007, 26(3): 494
 - 23 何飞, 郝晓东, 杨丽丽, 等. 二氧化硅气凝胶的制备方法研究[J]. 材料导报, 2005, 19(专辑 IV): 30
 - 24 廖传华, 柴本银, 朱跃钊, 等. 超临界流体干燥技术在纳米粉体制备中的应用[J]. 无机盐工业, 2006, 38(10): 1
 - 25 冷映丽, 沈晓东, 崔升, 等. SiO₂ 气凝胶超临界干燥工艺参数的优化[J]. 精细化工, 2008, 25(3): 209
 - 26 詹国武, 王宏涛. 应用超临界流体干燥技术制备气凝胶的研究进展[J]. 干燥技术与设备, 2008, 6(4): 171
 - 27 洛伦佐·科斯塔, 富尔维奥·科斯塔. 制备气凝胶的方法: 中国, 03816559. 7[P]. 2005-09-14
 - 28 同小刚. 常压下二氧化硅气凝胶薄膜的制备与研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2006
 - 29 Sarawade P B, Kim J K, Kim H K. High specific surface area TEOS-based aerogels with large pore volume prepared at an ambient pressure[J]. Appl Surf Sci, 2007, 254(2): 574
 - 30 Lee S, Cha Y C. The effect of pH on the physicochemical properties of silica aerogels prepared by an ambient pressure drying method[J]. Mater Lett, 2007, 155: 3130
 - 31 何飞, 赫晓东, 李焱. 二氧化硅干凝胶的制备与结构分析[J]. 材料工程, 2005, 12: 13
 - 32 Shi F, Wang L J, Liu J X. Synthesis and characterization of silica aerogels by a novel fast ambient pressure drying process [J]. Mater Lett, 2006, 60(29): 3718
 - 33 Rao A P, Rao A V. Micro structural and physical properties of the ambient pressure dried hydrophobic silica aerogels with various solvent mixtures [J]. J Non-Cryst Solids, 2008, 354: 10
 - 34 张连华. 一种二氧化硅气凝胶的改性方法: 中国, 200710089078. 5[P]. 2008-10-01
 - 35 刘朝辉, 苏勋家, 侯根良, 等. SiO₂ 气凝胶的改性研究及在航空航天领域的应用[J]. 飞航导弹, 2006(10): 61
 - 36 Shewale P M, Rao A V, Tao A P. Effect of different trimethylsilylating agents on the hydrophobic and physical properties of silica aerogels [J]. Appl Surf Sci, 2008, 254: 6902
 - 37 史非, 王立久, 刘敬肖. 纳米介孔 SiO₂ 气凝胶的常压干燥制备及表征[J]. 硅酸盐学报, 2005, 33(8): 963
 - 38 施沃特费格 F, 弗朗克 D. 有机改性气凝胶, 通过在设有光溶剂交换的情况下表面改性水凝胶, 然后干燥而制备有机改性气凝胶的方法及其用途: 中国, 97181105. 9[P]. 2000-01-19
 - 39 施沃特费格 F, 奇默尔曼 A. 改性气凝胶的制备方法及其用途: 中国, 96192192. 7[P]. 1998-05-06
 - 40 Wang Lijiu, Zhao Shanyu, Yang Mei. Structural characteristics and thermal conductivity of ambient pressure dried silica aerogels with one step solvent exchange/surface modification [J]. Mater Chem Phys, 2009, 113(1): 485
 - 41 Lee C J, Kim G S, Hyun S H. Synthesis of silica aerogels from waterglass via new modified ambient drying [J]. Mater Sci, 2002, 37: 2237
 - 42 Hwang S W, Kim T Y, Hyun S H. Optimization of instantaneous solvent exchange/surface modification process for ambient synthesis of monolithic silica aerogels [J]. J Colloid Interf Sci, 2008, 322(1): 224
 - 43 陈一民, 谢凯, 洪晓斌, 等. 自疏水溶胶-凝胶体系制备疏水 SiO₂ 气凝胶 [J]. 硅酸盐学报, 2005, 33(9): 1149

- 44 张勇, 陈一民, 谢凯. 常压干燥制备 SiO₂ 气凝胶的研究进展[J]. 材料导报, 2004, 18(专辑 II): 135
- 45 林高用, 张栋, 卢斌. 非超临界干燥法制备块状 SiO₂ 气凝胶[J]. 中南大学学报, 2006, 37(6): 1117
- 46 陈龙武, 甘礼华, 成俊杰. 以气凝胶为模板制备银纳米线的方法: 中国, 02151277. 9[P]. 2003-06-11
- 47 Dorcheh A S, Abbasi M H. Silica aerogel: Synthesis, properties and characterization[J]. J Mater Proc Techn, 2008, 199: 10
- 48 Fesmire J E. Aerogel insulation systems for space launch applications[J]. Cryogenics, 2006, 46: 111
- 49 韩泽明, 余志欢, 管晶晶, 等. 超临界干燥制备疏水型二氧化硅气凝胶[J]. 广东化工, 2009, 36(1): 15
- 50 倪星元, 张志华, 沈军, 等. 表面活性可调的纳米多孔二氧化硅气凝胶及其制备方法: 中国, 200510025992. 4[P]. 2006-11-22
- 51 曾森, 刘敬肖, 史非. 二氧化硅气凝胶对硫酸庆大霉素的吸附和释放[J]. 硅酸盐学报, 2007, 35(8): 1081
- 52 何飞, 赫晓东, 李垚. 热处理对二氧化硅干凝胶组织结构的影响[J]. 材料工程, 2006(增1): 338
- 53 甘礼华, 宰正蓓, 刘明贤, 等. 一种提高二氧化硅气凝胶热稳定性的方法: 中国, 200510027544. 8[P]. 2006-04-25
- 54 Kim C Y, Lee J K, Kim B I. Synthesis and pore analysis of aerogel-glass fiber composites by ambient drying method[J]. Colloids Surf A, 2008, 313-314: 179
- 55 Lu S, Chun W, Yu J, et al. Preparation and characterization of the mesoporous SiO₂-TiO₂/epoxy resin hybrid materials[J]. J Appl Polym Sci, 2008, 109(4): 2095
- 56 王衍飞, 张长瑞, 冯坚, 等. SiO₂ 气凝胶/短切石英纤维多孔骨架复合材料的制备与性能[J]. 硅酸盐学报, 2009, 37(2): 234
- 57 金承黎, 张洪彪, 张蓉艳, 等. 一种常压干燥制备二氧化硅气凝胶复合材料的方法: 中国, 200810062792. X[P]. 2008-12-10
- 58 何方, 赵海雷, 张秀华, 等. 一种多孔粉体掺杂的硅石气凝胶隔热材料的制备方法: 中国, 200510012154. 3[P]. 2006-02-08
- 59 倪星元, 程银兵, 马建华, 等. SiO₂ 气凝胶柔性保温隔热薄膜[J]. 功能材料, 2003, 34(6): 725
- 60 里斯蒂奇-莱曼 C, 法恩沃思 B, 杜塔 A. 气凝胶/聚四氟乙烯复合绝缘材料: 中国, 200480032648. 1[P]. 2006-12-06
- 61 王振宇, 刘敬肖, 史非, 等. 不同工艺法制备 TiO₂-SiO₂ 复合气凝胶及其结构性能表征[J]. 材料导报, 2008, 22(专辑 XI): 66
- 62 Ismail A A, Ibrahim I A. Impact of supercritical drying and heat treatment on physical properties of titania/silica aerogel monolithic and its applications[J]. Appl Catal A, 2008, 346: 200
- 63 戴受惠, 朱斌. 气凝胶应用于制冷设备和热传导设备的保温隔热方面: 中国, 200410022340. 0[P]. 2005-11-02
- 64 Jensen K I, Schultz J M, Kristiansen F H. Development of windows based on highly insulating aerogel glazings[J]. J Non-Cryst Solids, 2004(3): 351
- 65 甄聪棉, 刘雪芹, 何志巍, 等. 超低介电常数纳米多孔 SiO₂ 薄膜制备技术进展[J]. 硅酸盐学报, 2003, 31(9): 878
- 66 斯蒂芬 F 鲁阿尼特, 戴维 J 斯佩尔曼. 制备含气凝胶的绝缘制品的方法: 中国, 02828225. 6[P]. 2005-05-25
- 67 Martin J, Hosticka B, Lattimer C, et al. Mechanical and acoustical properties as a function of PEG concentration in macroporous silica gels[J]. J Non-Cryst Solids, 2001, 285(1-3): 222
- 68 Hrubesh L W, Coronado P R, Satcher J H. Solvent removal from water with hydrophobic aerogels[J]. J Non-Cryst Solids, 2001, 285(1-3): 328
- 69 西弗斯 W, 齐默曼 A. 气凝胶作为吸附剂的应用: 中国, 98805195. 8[P]. 2000-06-14
- 70 Smirnova I, Suttiruwong S, Arlt W. Feasibility study of hydrophilic and hydrophobic silica aerogels as drug delivery systems[J]. J Non-Cryst Solids, 2004, 350: 54
- 71 任洪波, 万小波, 张林, 等. 种子法制备金掺杂二氧化硅气凝胶[J]. 强激光与粒子束, 2006, 18(5): 822
- 72 Hong J P, Pietrzyk S, Khodakov A Y, et al. TAP investigation of hydrogen and carbon monoxide adsorption on a silica-supported cobalt catalyst[J]. Appl Catal A, 2010, 375(1): 116

(责任编辑 张敏)

(上接第44页)

- 39 Sudhagar P, June Hyuk Jung, Suil Park, et al. Self-assembled CdS quantum dots-sensitized TiO₂ nanospheroidal solar cells: Structural and charge transport analysis[J]. Electrochimica Acta, 2009, 55: 113
- 40 Wang Geng, Wang Qiang, Wu Lu, et al. Photoelectrochemical study on charge transfer properties of TiO₂-B nanowires with an application as humidity sensors[J]. J Phys Chem B, 2006, 110: 22029

- 41 Liu Hongmei, Wang Daoai, Ji Li, et al. A novel TiO₂ nanotube array/Ti wire incorporated solid-phase microextraction fiber with high strength, efficiency and selectivity[J]. J Chromatography A, 2010, 1217(12): 1898
- 42 Zhang Jun, Bang Jinho, Tang Cencun, et al. Tailored TiO₂-SrTiO₃ heterostructure nanotube arrays for improved photoelectrochemical performance[J]. ACS Nano, 2010, 4(1): 387

(责任编辑 林芳)