

综 述

SiO₂气凝胶的制备方法及其应用研究进展王飞¹, 刘朝辉¹, 丁逸栋¹, 李圆², 班国东¹, 林锐¹

(1. 解放军后勤工程学院 化学与材料工程系, 重庆 401331; 2. 95666部队, 成都 610041)

摘要: 针对SiO₂气凝胶制备过程复杂和推广应用难等问题,就其制备过程中在溶胶-凝胶、老化和干燥等阶段受不同因素影响的研究现状进行了详细叙述,并对SiO₂气凝胶材料在航空航天、建筑、医学以及催化剂等领域的应用研究情况进行归纳总结。在此基础上,展望了未来SiO₂气凝胶的制备及其应用的发展趋势。

关键词: SiO₂气凝胶; 溶胶-凝胶; 超临界干燥; 常压干燥

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2015.06.015

中图分类号: TJ410 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2015)06-0084-09

Research Progresses on the Preparation Methods and
Application of Silica AerogelWANG Fei¹, LIU Zhao-hui¹, DING Yi-dong¹, LI Yuan², BAN Guo-dong¹, LIN Rui¹

(1. Department of Chemistry & Material, Engineering, LEU, Chongqing 401331, China;

2. 95666 Unit, PLA, Chengdu 610041, China)

ABSTRACT: In view of the complexity of the preparation process and difficulty of the popularization and application of silica aerogel, current status of studies on different influencing factors in the stage of sol-gel, aging and drying was described in detail. And the application researches in aerospace, construction, medical, catalyst and other fields were summarized. Then on this basis, the future development trend of preparation and application of SiO₂ aerogel were put forward.

KEY WORDS: silica aerogel; sol-gel; supercritical drying; ambient pressure drying

SiO₂气凝胶又被称之为“蓝烟”,其组成中96%以上都是气体,是目前世界上最轻的固体。除密度极低外, SiO₂气凝胶还具有低热导率(最低达0.01 W/m·K)、高比表面积(最高达1000 m²/g)、高孔隙率(最高达99%)、高光透过性(最高达99%)、低介电常数(低至1.0~2.0)、低折射率(最低达1.05)等^[1-4]。正因为它具

收稿日期: 2015-05-02; 修订日期: 2015-06-08

Received: 2015-05-02; Revised: 2015-06-08

基金项目: 全军后勤科研计划项目(BY115C007); 重庆市自然科学基金(CSTC2012gg-sfgc00002)

Fund: Supported by Logistical Scientific Research Project of Army (BY115c007) and the National Natural Science Foundation of Chongqing (CSTC2012gg-sfgc00002)

作者简介: 王飞(1988—),男,安徽人,硕士研究生,主要研究方向为保温隔热材料。

Biography: WANG Wei(1987—), Male, from Anhui, Master graduate student, Research focus: ammunition support and security technology.

通讯作者: 刘朝辉(1965—),男,重庆人,教授,博士,主要研究方向为保温隔热技术。

Corresponding author: LIU Zhao-hui(1965—), Male, from Chongqing, Professor, Ph.D., Research focus: thermal insulation technology.

备这些独特的性质,使其在航空航天、建筑、医学以及催化剂等领域有着广泛的应用前景。

自从1931年美国太平洋大学的Kistler^[5]以水玻璃为原料采用超临界干燥法制备出SiO₂气凝胶以来,气凝胶材料开始慢慢地走进人们的视野。由于SiO₂气凝胶原材料丰富,制备过程相对简单,因此,研究它的人最多。目前,SiO₂气凝胶的制备方法主要有超临界干燥法、常压干燥法和冷冻干燥法。最常用的是超临界干燥法和常压干燥法。超临界干燥法是制备SiO₂气凝胶最初使用的方法。通过此方法制备出来的SiO₂气凝胶性能优越、纯度高,是当前SiO₂气凝胶工业化生产和SiO₂气凝胶材料市场化应用的主流。常压干燥法是20世纪90年代Deshpande, Smith, Brinker等人(简称DSB法)首次提出,并以此为基础发展起来的方法。通过此方法制备出的SiO₂气凝胶性能较好,而且制备成本低,操作过程相对简单,因此成为了该领域近年来研究的热点。文中主要对SiO₂气凝胶的制备方法以及其应用研究情况进行综述。

1 制备方法

目前制备SiO₂气凝胶的方法有很多种,主要根据干燥方法的不同来分类,采用不同的干燥方法可以制备出不同形态和性能的SiO₂气凝胶。SiO₂气凝胶制备的简要过程如图1所示,主要由溶胶-凝胶法制备湿凝胶、湿凝胶的老化以及凝胶的干燥等3部分组成^[6]。

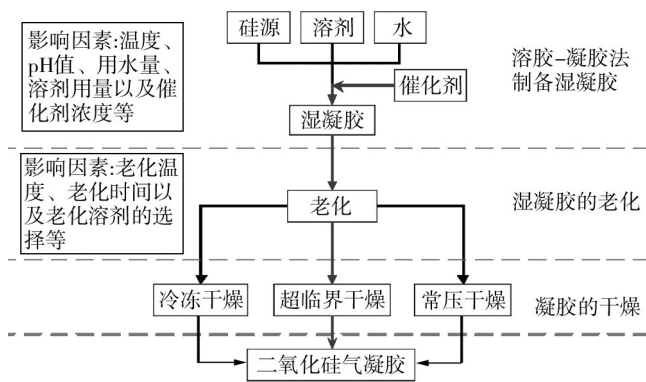
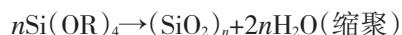
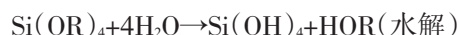


图1 SiO₂气凝胶制备的简要过程

Fig.1 The brief process of the preparation of silica aerogel

1.1 溶胶-凝胶法制备湿凝胶

溶胶-凝胶过程是在低温或常温下通过水解反应和缩聚反应形成凝胶三维空间网络结构的过程。以硅醇盐为例,反应式为:



研究表明,溶胶-凝胶过程受很多因素影响,如用水量、溶剂用量、催化剂的种类和浓度、温度以及pH值等,下面就其主要影响因素对制备凝胶的影响进行阐述。

1) 用水量。水是水解反应的反应物,同时又是缩聚反应的生成物,但用水量对凝胶时间和凝胶性质都会产生较大影响。用水量过少,水解反应速率缓慢,凝胶时间变长;用水量过大,水解速率加快,凝胶时间变短,但对凝胶性质有较大的影响,干燥过程会导致体积收缩加剧。根据反应式可知:1 mol的硅源发生水解反应需要4 mol的水,但同时缩聚反应生成2 mol。总的来说:1 mol的硅源反应需要2 mol的水,但这个用水量在试验中往往不够,所以,1 mol的硅源研究者通常选择2~4 mol的用水量。张伟娜等^[7]在研究中发现:不同的用水量对凝胶时间影响很大,当H₂O与TEOS物质的量之比>4时,凝胶化时间已经明显缩短,随着用水量进一步增大,凝胶化时间逐渐变短。

2) 溶剂用量。溶剂在反应物体系中虽然不参与化学反应,但是必不可少,它可以促进硅源与水互溶,加速水解反应的进行,但是溶剂量过大反而会增加反应物粒子之间的距离,导致水解和缩聚反应速率降低,凝胶时间变长。倪文^[8]等在研究中发现随着乙醇用量增加,凝胶时间逐渐变长,同时发现调节乙醇用量,还可对凝胶孔洞大小和干燥应力起到调节作用。因此,在选择溶剂用量时要既要考虑对凝胶速率的影响,也要考虑对凝胶性质带来的影响,主要通过凝胶时间来控制。

3) 催化剂浓度及pH值。催化剂在溶胶-凝胶反应中起催化作用,酸性催化剂中的H⁺对水解反应起到加速作用,碱性催化剂中的OH⁻在缩聚反应中起到加速溶胶粒子缩聚的作用。研究表明^[9]:催化剂浓度越大,凝胶时间越短。Fricke等^[10]在研究中得出:水解反应速率随着pH值的增加呈现先减小后增加的趋势,并在pH=7时速率降到最低,而缩聚反应也呈现相同的趋势,但缩聚反应速率在pH=2时最低,此结论为后面从事此方面的研究提供了很好的参考。目前此方面研究者在控制pH值时,对于水解反应,一般控制其pH值在2~6之间;对于缩聚反应,一般控制其在8~10之间。因此,选择合适的催化剂浓度和pH值对凝胶反应有着很大的意义。

4) 温度。温度也对溶胶-凝胶过程有着很大的影响,温度低,分子热运动缓慢,导致硅源水解速率缓

慢,凝胶时间变长;当温度升高,可加速溶胶-凝胶体系内微粒的碰撞,使其加速凝结,缩短凝胶时间;但温度过高,溶剂容易挥发,导致聚合物浓度增加,孔结构和大小分布不均匀,凝胶骨架变粗,导致凝胶密度变大。有研究得出,其最佳反应温度在20~80℃,通常为实验方便,一般选择在25~50℃。

1.2 湿凝胶的老化

将制得的凝胶倾斜45°,如果凝胶不发生流动即认为溶胶-凝胶已经结束。事实上,凝胶内部的聚合反应并未完全,还必须经历一段时间,反应才能彻底完成,因此,老化过程是制备中必不可少的环节。Suh等^[10]在研究中发现,将透明的、很有弹性的硅醇凝胶放在室温下老化几天,结果其透明度和弹性都有一定的降低,他们猜测可能是因为脱水收缩造成的。为了彻底弄清楚原因以及对老化过程进行深入细致的了解,依据不同浓度的 NH_4F 设计了不同的老化时间,并以单峰空隙大小分布是否清晰为标准来判断反应是否完全结束。结果发现: NH_4F 浓度越高,凝胶时间越短,却需要更长的老化时间才能出现比较好的、清晰的单峰孔隙大小分布。这一结论很好地验证了凝胶结束时其内部的脱水缩聚反应并未完全结束,同时,该研究打破了很多前人在此方面的研究成果,为后续研究开辟了新的思路。Smitha等^[11]将凝胶放到TEOS中老化,通过调节TEOS浓度和老化时间,结果得出:比表面积、孔径随TEOS浓度增加而增大,比表面积、孔径和表观密度随老化时间延长而增大,当老化液中TEOS的体积分数为80%时达到最好,其比表面积为 $1098\text{ m}^2/\text{g}$,平均孔径为 4.7 nm 。罗凤钻等^[12]以正硅酸乙酯为硅源,研究中发现:老化时间和老化温度对 SiO_2 气凝胶的结构都有影响,老化温度不宜过高,老化时间也不宜过长(最好不超过48 h),验证了上面的结论。

1.3 凝胶的干燥

干燥是 SiO_2 气凝胶制备中最为关键的环节,干燥方法选择的好坏直接决定所得气凝胶性能的优劣。目前主要研究的有超临界干燥、常压干燥和冷冻干燥,主要通过对于干燥后凝胶的密度、比表面积、孔隙率和孔径等参数的测量和表征来判断气凝胶性质的好坏,密度越低、比表面积越大、孔隙率越高、孔径分布越均匀,说明其性质越好。

1.3.1 超临界干燥

超临界干燥的原理是调节超临界干燥设备中的温度和压强使其达到或超过凝胶孔隙中液体的临界

温度和临界压强,此时气液界面消失,液体从孔隙中排出时,不会使其网络骨架收缩和结构坍塌,达到保持其原有结构与状态的目的。

采用超临界干燥制备 SiO_2 气凝胶演变大致沿着两条线发展。

1) 硅源的优化选择(主要沿着硅酸钠→正硅酸甲酯(TMOS)→正硅酸乙酯(TEOS))带动超临界干燥介质(主要沿着乙醇→甲醇→液态 CO_2)的变化,推动干燥方法的发展。Kistler^[11]采用水玻璃为硅源,乙醇($T_c=243.1\text{ }^\circ\text{C}$, $P_c=6.3\text{ MPa}$)为干燥介质首先成功制备出低密度、多孔、透明的材料,称之为气凝胶,但其制备过程耗时、费力,产品纯度也不高。Teichner等^[13]以TMOS为硅源,甲醇($T_c=239\text{ }^\circ\text{C}$, $P_c=8.1\text{ MPa}$)为干燥介质,成功地制备出高质量的 SiO_2 气凝胶,极大地缩短了制备周期,使得气凝胶研究前进一大步,但甲醇有毒,易引发安全事故。20世纪80年代,伯克利实验室在研究中发现可用无毒的TEOS代替有毒的TMOS,使得从事该方面的研究更加安全,并发现凝胶中的乙醇可用液态 CO_2 ($T_c=31.06\text{ }^\circ\text{C}$, $P_c=7.38\text{ MPa}$)替换,开创了 CO_2 超临界干燥法,在降低干燥设备制造成本的同时确保了干燥的安全性。

2) 超临界干燥制备 SiO_2 气凝胶的研究向着体积收缩小、无裂纹、低密度、高孔隙率、整体性较好方向发展。Kocon.L等^[14]以乙醇为超临界干燥介质,通过控制TEOS, ETOH和HCl的比例,制备出密度为 $0.003\text{ g}/\text{cm}^3$ 、无开裂、透明的 SiO_2 气凝胶,成为世界上密度最低的固体。Estell等^[15]采用乙醇超临界干燥法,通过调节反应器中升温速率、干燥时间以及加入乙醇的体积等因素,获得体积收缩率为5%、孔隙率为95.6%的 SiO_2 气凝胶。Qi Tang等^[16]利用稻壳灰为原材料,通过 CO_2 超临界干燥法制备出孔隙率高达98.3%的 SiO_2 气凝胶,找到了新的硅源,极大地降低了原材料成本。郑文芝等^[17]通过控制干燥过程中 CO_2 流量、超临界温度和压力以及干燥时间,制备出比表面积为 $927.37\text{ m}^2/\text{g}$ 、孔径分布主要在 10 nm 左右的典型纳米 SiO_2 气凝胶,为后续采用此干燥方法提供了很好的参考和借鉴。

目前,尽管超临界干燥操作过程复杂、使用设备费用高,但是此方法仍然是获得高品质、高性能 SiO_2 气凝胶的最佳选择,而且这种现状还会持续下去。也正因为如此, SiO_2 气凝胶的使用受到了很大程度的限制,大规模、商业化推进比较困难。

1.3.2 常压干燥

常压干燥的原理是用1种或几种低表面张力的溶剂来置换凝胶孔隙中的液体,并通过改性使凝胶

表面疏水改性,防止在干燥过程发生体积收缩和结构破坏^[18]。一方面,常压干燥不需要昂贵的设备,大大地降低了制备成本;另一方面,它具备操作简单、发展潜力大等优点,使其成为目前此方面研究的热点和重点。虽然此方法减小了凝胶孔洞中液体的毛细管力以及减弱了骨架的表面活性,但它并不能完全消除气液界面的产生,因此在干燥过程中难免会出现裂纹和结构破坏。研究表明,可以通过以下四种措施对凝胶进行有效处理可避免或减轻毛细管力的破坏^[19-20]。

1) 用低表面张力的溶剂进行多次替换,同时选择合适老化液进行老化,并延长老化时间来增强凝胶网络的骨架强度。在凝胶干燥之前,对凝胶的网络骨架结构进行增强^[21-22]可以有效抑制凝胶结构被破坏。Haereid等^[23]通过对比发现:经过TEOS/MeOH老化和没有经过老化的相比较,干燥后凝胶体积收缩更小、裂缝更少,说明老化可以增强凝胶骨架强度,有效抑制体积收缩和干燥裂纹。Einarsrud等^[24]研究老化和老化时间长短对凝胶的影响,结果发现:仅延长老化时间只给多孔凝胶网络结构带来轻微的增强,而将凝胶放到TEOS中进行老化使得凝胶的颗粒尺寸和团簇尺寸得到较大程度增长,凝胶的骨架强度得到增强,并且发现凝胶的表观密度随老化逐渐增大。此外,Einarsrud等^[25]还在研究中通过对凝胶进行水清洗和在前驱体溶液中老化,使得凝胶网络结构得到增强,基本上消除了干燥带来的体积收缩,并成功制备出密度为200 kg/m³的SiO₂气凝胶。虽然此方法可以增强凝胶的网络骨架强度,有效抑制体积收缩,但在增强网络骨架强度的同时,密度也随之增大,因而不能获得超低密度的气凝胶。同时,溶剂清洗和老化不仅需要花费大量的溶剂,也需要更长的时间,所以,此方法并未被推广使用。

2) 在溶胶-凝胶过程中加入干燥化学控制剂来改善孔的均匀性,使得凝胶孔洞尽可能均匀,减小内应力。该方法一度被用来解决常压干燥的开裂问题,并取得了很好的使用效果。Rao等^[26]以甘油(GLY)为DCCA,当 $n(\text{TMOS}):n(\text{GLY})=0.83$ 时,制备出整体性较好、低密度(0.0526 g/m³)、无裂纹的SiO₂气凝胶。在此基础上,Haranath等^[27]拓宽研究范围,分别以草酸(OXA)、甘油(GLY)、甲酰胺(FA)和二甲基甲酰胺(DMF)为DCCAs,发现DCCA/TMOS的物质的量之比都是在0.4左右时能制备出整体性好、无裂纹的SiO₂气凝胶,为后续开展此方面研究提供参考。R.F.S.Lenza等^[28]使用甲酰胺和二甲基甲酰胺为干燥控制剂,对比得出:添加干燥控制剂的凝胶孔洞多为中孔,且在

800 °C高温下也能保持较好的整体性和骨架强度。

3) 使用表面改性剂对凝胶表面进行改性,防止其在干燥过程中因表面羟基发生不可逆的缩聚反应而引起收缩。表面改性的方法已在目前研究中取得很好的效果,但是,表面改性剂不同,其效果往往不同,表面改性剂使用时机不同,其效果往往也会有所不同,因此,这就导致表面改性的应用有两种方式。一是采用1种或几种改性剂进行一步改性。Rao等^[29]针对不同改性剂的改性效果进行研究,主要选取10种改性剂进行表面改性,结果发现:除TMS外,经其他9种改性剂改性的,其接触角变化在95°~135°之间,热稳定性变化在275~300 °C之间,说明经改性的气凝胶疏水性和热稳定性都得到很好提升,为以后研究提供很好的参考。在此基础上,Mahadik等^[30]为更深入的探讨改性剂的作用和效果,以浓度为主要研究对象,分别用TMCS和HDMZ为表面改性剂,对比其浓度变化改性效果的影响,研究表明:在TMCS和HDMZ的浓度变化在3%~12%(体积分数,后同)的情况下,其接触角变化分别从128°增加到156°和从132°增加到153°,表面自由能变化分别从5.5892 mJ/m²降低到0.3073 mJ/m²和从4.2319 mJ/m²降低到0.4871 mJ/m²。这说明改性剂的改性效果不仅与改性剂选取相关,还与改性剂浓度有着很大关系。Lin等^[31]改变研究方法,以改性剂浓度和改性时间为研究对象,结果发现:一方面,接触角随改性剂浓度增加(从4%~40%)从125°增大到157°;另一方面,接触角随改性时间延长(从12~72 h)从120°增大到152°,更深入地阐明了改性剂浓度和改性时间都对改性效果产生较大影响。虽然一步改性法操作简单,效率也挺高,但是由于不同的改性剂改性效果往往存在差异,而且其过程易受温度的影响,化学反应过程也难以做到精确控制,因此,改性后的凝胶经常压干燥往往或多或少存在裂纹,还有待优化解决。另一种方式是采用两步改性的方法。该方法首先是在硅源中引入带有烷基基团的共用前驱体,先进行疏水改性,再在老化后加入改性剂进行改性。Wu等^[32]采用该方法先在前驱体中加入MTMS进行烷基疏水改性,再用TMCS/EtOH/*n*-Hexane进行二次改性,结果发现:其表面甲基烷基化使得表面疏水性大大提高,接触角最高达156°,密度最低达0.17 g/cm³,孔隙率最高达92.3%。此方法优点在于:在硅源中引入疏水基团,可以有效减小表面张力,形成骨架带有疏水基团的湿凝胶,但由于不同的硅烷偶联剂特性往往有所差异,在选择两种改性剂的同时也要考虑到它们之间不会发生化学反应,影响

改性效果。

4) 通过有机高聚物对其骨架进行交联加强,增强骨架结构的强度。高淑雅等^[33]用环氧树脂增强 SiO₂气凝胶,研究发现:随着环氧树脂用量增加(从 0~1.2 g),凝胶的交联程度增大,网络骨架强度增强,孔隙率减小,密度从 0.2 g/cm³增加到 0.35 g/cm³,同时,此材料在 600 ℃ 以下具有良好的热稳定性。Jason P 等^[34]用 APTES 和 BTMSPA 和环氧树脂进行交联来增强 SiO₂气凝胶,结果发现:使用 APTES 和 BTMSPA 增强,其抗拉强度变化范围分别为 8~91 MPa 和 0.04~22 MPa。这说明其增强相使得 SiO₂气凝胶交联强度和骨架强度都得到较好的增强。

使用聚合物增强 SiO₂气凝胶的骨架强度,可以有效阻止干燥带来的结构破坏,但同时也使 SiO₂气凝胶密度增大,孔隙率降低,隔热性能减弱,因此,在力学性能和隔热性能相协调方面还需进一步研究。

1.3.3 冷冻干燥

冷冻干燥原理是调节反应器中的温度和气压使得凝胶中的液体凝固,再通过真空干燥的方法使其升华,实质上它也是一种消除气液界面的方法。D. Klvana, Pajonk 以及 Mathieu B^[35-37]等都做过此方面的尝试,但都没有取得很好的效果。Pajonk 等^[38]同样采用冷冻干燥的方法制得冷冻凝胶,但其性质远不如通过超临界干燥所得的气凝胶,并且冷冻凝胶的孔体积增长和干凝胶差不多,究其原因是在冷冻干燥之前没有用溶剂替换水凝胶孔隙中的水。虽然后来经过改进通过此方法获得性能较好的气凝胶,但是,一方面是此方法很难保证在干燥中气孔坍塌,另一方面,它制备周期长、设备成本高以及耗能高,因此,此方法并未被大范围推广使用。

2 SiO₂气凝胶的应用研究

SiO₂气凝胶的独特性质决定了它在很多领域都有应用, SiO₂气凝胶在航空航天、建筑、医学、催化剂等领域

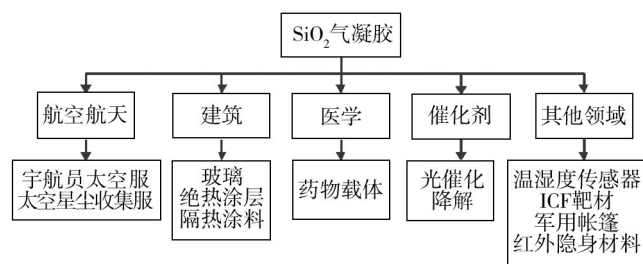


图2 SiO₂气凝胶的应用

Fig.2 Applications of silica aerogel

域的应用情况如图2所示。

2.1 在航空航天领域

在航空航天领域^[39-40],由于 SiO₂气凝胶具有低密度、高孔隙率以及低热导率等特性使得其能够满足该领域对绝热方面应用的需求。低密度可以减轻自重降低能耗、增大飞行距离,而气凝胶的三维空间网状结构和孔结构可以有效阻断固体传热、削弱热辐射和降低气体热对流,可以有效减轻飞行过程中因空气摩擦导致温度上升而造成的破坏,环境适应性增强^[41-44]。因此,从 20 世纪 90 年代开始,气凝胶在航空航天领域地应用得到快速增长。美国航空航天局(NASA)先后将其运用到宇航员的太空服、航天飞机和运载火箭的发射等方面。2004 年,气凝胶又被制作成宇宙飞船的太空星尘收集器,用来对太空星尘的捕获和储存。

2.2 在建筑方面

能源问题已经成为影响人类发展的重大问题,而建筑能耗约占总能耗的 30%~40%,所以,在建筑方面^[45-46]如何降低能耗实现节能建筑、绿色建筑是当前研究的一个热点方向。传统的保温隔热材料虽然具有良好的保温效果,但隔热效果比较差,且易燃或者自重较大,而 SiO₂气凝胶具有低热导率和高耐高温性使得它不仅具有良好的保温效果,而且隔热效果也好,同时兼具优良的耐高温性能和耐久性。对于气凝胶在建筑方面的应用国内还比较少^[47],而在国外,建筑用气凝胶材料已经有了一定的应用,目前的应用主要集中在窗户、墙体等方面。

在建筑窗户方面,2000 年俄罗斯一家公司公布研发出一种新型气凝胶玻璃,从外观和透明度上看,和普通玻璃相似,但是具有耐高温、阻燃、抗放射性和紫外线辐射和优良的保温性能,同时还可以调色和吸音。J.M.Schultz 等^[48]将 15 mm 厚的整块气凝胶放到两层低铁玻璃中间制成 550 mm × 550 mm 的超级隔热玻璃,最终测得其中心的传热系数值为 0.7 W/(m²·K),太阳光透过率为 76%。在国内,郭迪等^[49]研究制备了 SiO₂气凝胶透明隔热涂料,并将其运用到玻璃上,表现出良好的隔热效果和透明性。

在墙体应用方面, M.Ibrahim 等^[50]通过对外墙采取持续加热、间歇加热和不加热以及采取不同的材料覆盖在外墙表面进行对比,发现在内墙上覆盖一层气凝胶绝热材料是最有效的墙体保温隔热结构。

2.3 在医学方面

由于SiO₂气凝胶具有低密度、高孔隙率、高比表面积、无生理毒性、良好的生物相容性以及热稳定性等特性,使得它可以作为药物的优良载体^[51]。Smimova等^[52]用二氧化硅气凝胶作为酮洛芬等3种药物的载体实验,研究结果表明:亲水性SiO₂气凝胶中药物溶解速度比其结晶型的快,3种药物用SiO₂气凝胶作为载体,其载药量都比普通的载体大,且在载药过程中药物结构也得到很好的保护。U.Guenther等^[53]以蒽三酚作为研究对象,研究其渗透进入人类角质层的情况,实验结果得到:蒽三酚吸附在亲水性的SiO₂气凝胶上相比标准的药膏表现出更为优越的渗透行为。

2.4 在催化剂方面

SiO₂气凝胶是一种由超微粒子组成的小粒径、高比表面积、低密度的固体材料,因而,它作为催化剂的活性远比常规催化剂高,同时它还可以有效地减少副反应。一开始,气凝胶作为催化剂主要应用在工业中的有机反应,后来,研究者发现其在光催化剂反应中具有很高的效率,开始将其用到光催化降解方面。B. Malinowska等^[54]研究了TiO₂和TiO₂/SiO₂在光催化活动中的活性。王玉栋等^[55]研究了TiO₂粉末和TiO₂/SiO₂气凝胶对吡啶的光催化降解,实验表明:无论何种pH值下,气凝胶的效果都远优于TiO₂粉末,并且在pH=9时,光催化活性最高,在6.5 h时,其降解率达到97%。刘敬肖等^[56]采用常压干燥制备TiO₂-SiO₂复合气凝胶,在 $n(\text{Ti}):n(\text{Si})=4:1$ 时,其比表面积为893 m²/g,在对30 mL物质的量浓度为10⁻⁴ mol/L的Rh B溶液进行光催化降解时,其降解率达到99%。

2.5 在其他方面

此外,SiO₂气凝胶的独特性质使得其在其他领域也有应用。由于纳米SiO₂气凝胶薄膜^[57]具有孔径小、高比表面积和膜厚度薄等特点被应用到温湿度传感器中;在ICF候选靶材料^[58-59]应用方面,SiO₂气凝胶因其具有低密度、高孔隙率被作为一种理想的材料具有广阔的应用前景;在冶金方面,SiO₂气凝胶被用作铸模用于金属合金的固化,是一种很好的一维冷却^[60-64]和固化的合金材料^[65];另外,在军用防寒鞋袜^[66]、帐篷夹芯材料^[67]方面的研究也都体现出优良的保温隔热性能,在红外隐身材料方面,韩朝江^[68]等制备出兼具中远红外吸收特性的硅基气凝胶,经过测试,该复合气凝胶在中远红外窗口具有宽频吸收的特性,且随着

β-DCH量的增加,中红外相对吸收强度成比例增强。

3 展望

随着研究的深入和对制备工艺的优化,SiO₂气凝胶材料必将会有更为广阔的应用空间。尽管SiO₂气凝胶从产生到现在已有80多年的时间,对于其研究与应用也取得了不小的成绩,但还需从以下几方面做出进一步努力。

1) 在基础研究方面,反应物配比、温度、pH值等条件与生成的SiO₂气凝胶结构有着很大的关系,但目前的研究还不够深入细致,很多因素都还停留在一定的范围之内,不能实现对SiO₂气凝胶结构的精确控制。在常压干燥制备中还存在不同程度的体积收缩和裂纹等问题需要亟待解决。

2) 在SiO₂气凝胶的性能方面,对SiO₂气凝胶特别是超低密度与高机械强度、良好的力学性能与优异的隔热性能相协调的研究还需进一步深入。

3) 在应用方面,SiO₂气凝胶的保温隔热材料的应用主要集中在卷材、板材和薄膜方面,对其他类型的应用(气凝胶隔热涂料、气凝胶保温砂浆、气凝胶混凝土)报道很少或者从未有人研究。

参考文献:

- [1] HRUBESH L W. Aerogels: The World's Lightest Solids[J]. Chemistry and Industry, 1990 (24): 824—827.
- [2] BOND G C, FLAMERZ S. Structure and Reactivity of Titania-Supported Oxides. Part 3: Reaction of Isopropanol Over Vanadia-Titania Catalysts[J]. Applied Catalysis, 1987, 33 (1): 219—230.
- [3] FRICKE J, EMMERLING A. Aerogels—Preparation, Properties, Applications[M]. Springer Berlin Heidelberg: Chemistry, Spectroscopy and Applications of Sol-Gel Glasses, 1992: 37—87.
- [4] MULDER C A M, VAN LIEROP J G. Preparation, Densification and Characterization of Autoclave Dried SiO₂ Gels[M]. Springer Berlin Heidelberg: Aerogels, 1986: 68—75.
- [5] KISTLER S S. Coherent Expanded Aerogels and Jellies[J]. Nature, 1931, 127: 741.
- [6] PATEL R P, PUROHIT N S, SUTHAR A M. An Overview of Silica Aerogels[J]. Int J International Journal of Chem Tech Research, 2009, 1(4): 215.
- [7] 张伟娜,王庆伟,李云辉,等. 二氧化硅气凝胶制备影响因素的研究[J]. 吉林师范大学学报:自然科学版, 2008, 29 (1): 67—70.

ZHANG Wei-na, WANG Qing-wei, LI Yun-hui, et al. Study

- on the Influencing Factors of the Silica Aerogels Preparation[J]. Journal of Jilin Normal University (Natural Science Edition), 2008, 29(1): 67—70.
- [8] 倪文, 张大陆. SiO_2 气凝胶制备过程中缩裂问题的研究[J]. 河南化工, 2005, 22(1): 9—11.
NI Wen, ZHANG Da-lu. Study on Shrinkage Cracking in the Preparation of Silica Aerogels[J]. Henan Chemical Industry, 2005, 22(1): 9—11.
- [9] 冷映丽, 沈晓东, 崔升, 等. SiO_2 - TiO_2 复合气凝胶的制备工艺研究[J]. 材料导报, 2008, 22(S1): 169—171.
LENG Ying-li, SHEN Xiao-dong, CUI Sheng, et al. Research on Preparation Technology of SiO_2 - TiO_2 Composite Aerogels[J]. Material Review, 2008, 22(S1): 169—171.
- [10] SUH D J, PARK T J, SONN J H, et al. Effect of Aging on the Porous Texture of Silica Aerogels Prepared by NH_4OH and NH_4F Catalyzed Sol-Gel Grocess[J]. Journal of Materials Science Letters, 1999, 18(18): 1473—1475.
- [11] SMITHA S, SHAJESH P, ARAVIND P R, et al. Effect of Aging Time and Concentration of Aging Solution on the Porosity Characteristics of Subcritically Dried Silica Aerogels[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2006, 91(1): 286—292.
- [12] 罗凤钻, 吴国友, 邵再东, 等. 常压干燥制备疏水 SiO_2 气凝胶的影响因素分析[J]. 材料工程, 2012, (3): 32—37.
LUO Feng-zuan, WU Guo-you, SHAO Zai-dong, et al. Effects of Preparation Conditions on Hydrophobic Silica Aerogels via Ambient Pressure Drying[J]. Materials Engineering, 2012, (3): 32—37.
- [13] TEICHNER S J, NICOLAON G A, VICARINI M A, et al. Inorganic Oxide Aerogels[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 1976, 5(3): 245—273.
- [14] KOCON L, DESPETIS F, PHALIPPOU J. Ultralow Density Silica Aerogels by Alcohol Supercritical Drying[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1998, 225: 96—100.
- [15] ESTELLA J, ECHEVERRI J A J C, LAGUNA M, et al. Effect of Supercritical Drying Conditions in Ethanol on the Structural and Textural Properties of Silica Aerogels[J]. Journal of Porous Materials, 2008, 15(6): 705—713.
- [16] TANG Q, WANG T. Preparation of Silica Aerogel from Rice Hull Ash by Supercritical Carbon Dioxide Drying[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2005, 35(1): 91—94.
- [17] 郑文芝, 陈姚, 于欣伟, 等. CO_2 超临界干燥制备 SiO_2 气凝胶及其表征[J]. 广州大学学报: 自然科学版, 2010, 9(6): 77—81.
ZHENG Wen-zhi, CHEN Yao, YU Xin-wei, et al. Preparation and Characterization of Silica Aerogel by CO_2 Supercritical Drying[J]. Journal of Guangzhou University (Natural Science Edition). 2010, 9(6): 77—81.
- [18] LAND V D, HARRIS T M, TEETERS D C. Processing of Low-Density Silica Gel by Critical Point Drying or Ambient Pressure Drying[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2001, 283(1): 11—17.
- [19] 吴国友, 程璇, 余煜玺, 等. 常压干燥制备二氧化硅气凝胶[J]. 化学进展, 2010, 22(10): 1892—1900.
WU Guo-you, CHENG Xuan, YU Yu-xi, et al. Preparation of Silica Aerogels via Ambient Pressure Drying[J]. Progress of Chemistry, 2010, 22(10): 1892—1900.
- [20] XU M Y, TAN D J, WANG Y, et al. Current Research and Development of Silica Aerogel Drying Method[J]. Advanced Materials Research, 2014, 919: 2048—2051.
- [21] EINARSRUD M A, NILSEN E. Strengthening of Water Glass and Colloidal Sol Based Silica Gels by Aging in TEOS[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1998, 226(1): 122—128.
- [22] HAEREID S, DAHLE M, LIMA S, et al. Preparation and Properties of Monolithic Silica Xerogels from TEOS-Based Alcogels Aged in Silane Solutions[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1995, 186: 96—103.
- [23] HAEREID S, EINARSRUD M A, SCHERER G W. Mechanical Strengthening of TMOS-based Alcogels by Aging in Silane Solutions[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 1994, 3(3): 199—204.
- [24] EINARSRUD M AV, KIRKEDELEN M B, NILSEN E, et al. Structural Development of Silica Gels Aged in TEOS[J]. Journal of Non-crystalline Solids, 1998, 231(1): 10—16.
- [25] EINARSRUD M A, NILSEN E, RIGACCI A, et al. Strengthening of Silica Gels and Aerogels by Washing and Aging Processes[J]. Journal of Non-crystalline Solids, 2001, 285(1): 1—7.
- [26] VENKATESWARA RAO A, PAJONK G M, HARANATH D, et al. Effect of Glycerol on Monolithicity, Density, Microhardness and Sintering Temperature of TMOS Silica Aerogels[J]. Microporous Materials, 1997, 12(1): 63—69.
- [27] HARANATH D, RAO A V, WAGH P B. Influence of DCCAs on Optical Transmittance and Porosity Properties of TMOS Silica Aerogels[J]. Journal of Porous Materials, 1999, 6(1): 55—62.
- [28] LENZA R F S, VASCONCELOS W L. Study of the Influence of Some DCCAs on the Structure of Sol-Gel Silica Membranes[J]. Journal of Non-crystalline Solids, 2003, 330(1): 216—225.
- [29] RAO A V, KULKARNI M M, AMALNERKAR D P, et al. Surface Chemical Modification of Silica Aerogels Using Various Alkyl-Alkoxy/Chloro Silanes[J]. Applied Surface Science, 2003, 206(1): 262—270.
- [30] MAHADIK D B, RAO A V, RAO A P, et al. Effect of Concentration of Trimethylchlorosilane (TMCS) and Hexamethyldi-

- lazane (HMDZ) Silylating Agents on Surface free Energy of Silica Aerogels[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2011, 356(1): 298—302.
- [31] LIN B, CUI S, LIU X, et al. Preparation and Characterization of HMDS Modified Hydrophobic Silica Aerogel[J]. Current Nanoscience, 2011, 7: 1042—1045.
- [32] WU G, YU Y, CHENG X, et al. Preparation and Surface Modification Mechanism of Silica Aerogels via Ambient Pressure Drying[J]. Materials Chemistry and Physics, 2011, 129(1): 308—314.
- [33] 高淑雅, 孔祥朝, 吕磊, 等. 环氧树脂增强SiO₂气凝胶复合材料的制备[J]. 陕西科技大学学报, 2012, 30(1): 1—3.
GAO Shu-ya, KONG Xiang-chao, LYU Lei, et al. Preparation of Silica Aerogels Composite Reinforced by Epoxy Resin[J]. Journal of Shaanxi University of Science and Technology, 2012, 30(1): 1—3.
- [34] RANDALL J P, MEADOR M A B, JANA S C. Polymer Reinforced Silica Aerogels: Effects of Dimethyldiethoxysilane and Bis (Trimethoxy Silylpropyl) Amine as Silane Precursors[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(22): 6642—6652.
- [35] KLVANA D, CHAOUKI J, REPELLIN-LACROIX M, et al. A New Method of Preparation of Aerogel-like Materials Using a Freeze-Drying Process[J]. Le Journal De Physique Colloques, 1989, 50(C4): C4-29—C4-32.
- [36] PAJONK G M. Drying Methods Preserving the Textural Properties of Gels[J]. Le Journal De Physique Colloques, 1989, 50(C4): C4-13—C4-22.
- [37] MATHIEU B, BLACHER S, PIRARD R, et al. Freeze-Dried Resorcinol-Formaldehyde Gels[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1997, 212(2): 250—261.
- [38] PAJONK G M, REPELLIN-LACROIX M, ABOUARNADAS-SE S, et al. From Sol-Gel to Aerogels and Cryogels[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1990, 121(1): 66—67.
- [39] JONES S M. Aerogel: Space Exploration Applications[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2006, 40(2-3): 351—357.
- [40] LAURENZI S, CIRCI C, MARCHETTI M. Aerogel for Aerospace Applications[J]. Recent Patents on Space Technology, 2012, 2(2): 102—107.
- [41] 邓智平, 刘朝辉, 周国柱, 等. 稀土吸波材料的研究进展[J]. 装备环境工程, 2013, 10(2): 79—82.
DENG Zhi-ping, LIU Zhao-hui, ZHOU Guo-zhu, et al. Research Progress of Rare Earth Electromagnetic Wave Absorbing Material[J]. Equipment Environmental Engineering, 2013, 10(2): 79—82.
- [42] 董艳, 杨崇斌, 张丹, 等. 功能涂料在雷达上的应用[J]. 装备环境工程, 2013, 10(2): 71—74.
DONG Yan, YANG Chong-bin, ZHANG Dan, et al. Application of Functional Coating on Radar[J]. Equipment Environmental Engineering, 2013, 10(2): 71—74.
- [43] 蔡健平. 环境工程与可靠性工程的关系初探[J]. 装备环境工程, 2013, 10(1): 66—69.
CAI Jian-ping. On Relation between Environmental Engineering and Reliability Engineering[J]. Equipment Environmental Engineering, 2013, 10(1): 66—69.
- [44] 王宏伟, 赵云峰, 陶帅. 装备全寿命周期环境适应性评价若干问题探讨[J]. 装备环境工程, 2013, 10(1): 70—72.
WANG Hong-wei, ZHAO Yun-feng, TAO Shuai. On Environmental Worthiness Evaluation during Whole Life Cycle of Equipment[J]. Equipment Environmental Engineering, 2013, 10(1): 70—72.
- [45] BAETENS R, JELLE B P, GUSTAVSEN A. Aerogel Insulation for Building Applications: A State of the Art Review[J]. Energy and Buildings, 2011, 43(4): 761—769.
- [46] 邓高峰, 李增和, 王志勇, 等. 气凝胶在建筑科学方面的应用[J]. 现代仪器, 2010(4): 18—20.
DENG Gao-feng, LI Zeng-he, WANG Zhi-yong, et al. The Application of Aerogels on Building Science[J]. Modern Instruments, 2010(4): 18—20.
- [47] 路国忠, 何光明, 郭建平. SiO₂气凝胶性能研究及其在建筑保温中的应用[J]. 墙材革新与建筑节能, 2013(2): 47—50.
LU Guo-zhong, HE Guang-ming, GUO Jian-ping. Performance Research of SiO₂ Aerogel and Its Application in Building Insulation[J]. Wall Materials Innovation and Building Energy Conservation, 2013(2): 47—50.
- [48] SCHULTZ J M, JENSEN K I, KRISTIANSEN F H. Super Insulating Aerogel Glazing[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2005, 89(2): 275—285.
- [49] 郭迪. SiO₂气凝胶透明隔热涂料的制备及性能研究[D]. 长沙: 中南大学, 2012.
GUO Di. Preparation and Performance Study on Transparent Insulation Coating of SiO₂ Aerogel[D]. Changsha: Central South University, 2012.
- [50] IBRAHIM M, BIWOLE P H, WURTZ E, et al. A Study on the Thermal Performance of Exterior Walls Covered with A Recently Patented Silica-Aerogel-Based Insulating Coating[J]. Building and Environment, 2014, 81: 112—122.
- [51] 胡延臣, 王彦竹, 王思玲. 纳米多孔二氧化硅作为药物载体的研究进展[J]. 沈阳药科大学学报, 2010, 27(12): 961—967.
HU Yan-cheng, WANG Yan-zhu, WANG Si-ling. Recent Progress of Nano-porous Silica as Drug Carrier[J]. Journal of Shenyang Pharmaceutical University, 2010, 27(12): 961—967.
- [52] SMIRNOVA I, SUTTIRUENGWONG S, ARLT W. Feasibility Study of Hydrophilic and Hydrophobic Silica Aerogels as

- Drug Delivery Systems[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2004, 350: 54—60.
- [53] GUENTHER U, SMIRNOVA I, NEUBERT R H H. Hydrophilic Silica Aerogels as Dermal Drug Delivery Systems Dithranol as A Model Drug[J]. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 2008, 69(3): 935—942.
- [54] MALINOWSKA B, WALENDZIEWSKI J, ROBERT D, et al. The Study of Photocatalytic Activities of Titania and Titania-Silica Aerogels[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003, 46(3): 441—451.
- [55] 王玉栋,郝志显,甘礼华,等. $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 气凝胶对吡啶的光催化降解[J]. *应用化学*, 2004, 21(10): 1002—1005.
WANG Yu-dong, HAO Zhi-xian, GAN Li-hua, et al. Photocatalytic Degradation of Pyridine by $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ Aerogel[J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2004, 21(10): 1002—1005.
- [56] 刘敬肖,冷小威,史非,等. 常压干燥制备 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 复合气凝胶的结构与性能[J]. *硅酸盐学报*, 2010(12): 2296—2302.
LIU Jing-xiao, LENG Xiao-wei, SHI Fei, et al. Microstructure and Properties of $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ Composite Aerogels Prepared via The Ambient Pressure Drying[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2010(12): 2296—2302.
- [57] WANG C T, WU C L, CHEN I, et al. Humidity Sensors Based on Silica Nanoparticle Aerogel Thin Films[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2005, 107(1): 402—410.
- [58] 任洪波,万小波,张林,等. 改性 SiO_2 气凝胶制备及其在ICF实验中的应用[J]. *强激光与粒子束*, 2006, 18(8): 1307—1310.
REN Hong-bo, WAN Xiao-bo, ZHANG Lin, et al. Preparation of Modified Silica Aerogel and Its Application in Inertial Confinement Fusion (ICF) Experiment[J]. *High Power Laser and Particle Beams*. 2006, 18(8): 1307—1310.
- [59] 周斌,沈军,吴广明,等. 气凝胶的制备及其在惯性约束聚变实验中的应用[J]. *原子能科学技术*, 2004, 38(S1): 125—128.
ZHOU Bin, SHEN Jun, WU Guang-ming, et al. Preparation of Aerogels and Application in Inertial Confinement Fusion Experiments[J]. *Atomic Energy Science and Technology*, 2004, 38(S1): 125—128.
- [60] 段远富,高四,张伟,等. 纳米碳孔金属化直接电镀技术[J]. *装备环境工程*, 2013(1): 114—117.
DUAN Yuan-fu, GAO Si, ZHANG Wei, et al. Direct Plating Technology for PTH Nano-carbon [J]. *Equipment Environmental Engineering*, 2013(1): 114—117.
- [61] 邢新侠,甘志宏. 有机-无机纳米聚硅氧烷涂料的耐蚀性研究[J]. *装备环境工程*, 2014, 11(6): 65—69.
XING Xin-xia, GAN Zhi-hong. Research on the Corrosion Resistance of Organic-Inorganic Nano Polysiloxane Coatings [J]. *Equipment Environmental Engineering*, 2014, 11(6): 65—69.
- [62] 刘世念,苏伟,魏增福,等. 热喷涂防腐涂层在大气环境中的应用[J]. *装备环境工程*, 2013, 10(6): 72—76.
LIU Shi-nian, SU Wei, WEI Zeng-fu, et al. Application of Corrosion Resistant Coating of Thermal Spraying in the Atmospheric Environment[J]. *Equipment Environmental Engineering*, 2013, 10(6): 72—76.
- [63] 张燕,张行,刘朝辉,等. 热喷涂技术与热喷涂材料的发展现状[J]. *装备环境工程*, 2013, 10(3): 59—62.
ZHANG Yan, ZHANG Hang, LIU Zhao-hui, et al. Development Status of Thermal Spray Technology and Thermal Spray Materials[J]. *Equipment Environmental Engineering*, 2013, 10(3): 59—62.
- [64] 张勇,丁文勇,陈跃良,等. 有机涂层户外曝晒与加速试验对比研究[J]. *装备环境工程*, 2013, 10(2): 14—17.
ZHANG Yong, DING Wen-yong, CHEN Yue-liang, et al. Comparison Study on Outdoor Exposure and Accelerated Tests of Organic Coatings[J]. *Equipment Environmental Engineering*, 2013, 10(2): 14—17.
- [65] ALKEMPER J, BUCHHOLZ T, MURAKAMI K, et al. Solidification of Aluminium Alloys in Aerogel Moulds[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1995, 186: 395—401.
- [66] 梁高勇. SiO_2 气凝胶及其在军用防寒鞋袜上的应用分析[J]. *中国个体防护装备*, 2013(4): 9—11.
LIANG Gao-yong. An Applied Analysis on the Aerogel-Based Military Winter Boots and Socks[J]. *China Personal Protective Equipment*, 2013(4): 9—11.
- [67] 钱晶晶,冯军宗,姜勇刚,等. 帐篷夹芯隔热材料的研究进展[J]. *材料导报*, 2014, 28(3): 84—87.
QIAN Jing-jing, FENG Jun-zong, JIANG Yong-gang, et al. Research Progress of Tent Thermal Insulation Materials[J]. *Material Review*, 2014, 28(3): 84—87.
- [68] 韩朝江,马拥军,裴重华,等. 二氧化硅复合气凝胶红外隐身材料的制备及表征[J]. *红外技术*, 2012, 34(9): 551—556.
HAN Chao-jiang, MA Yong-jun, PEI Chong-hua, et al. Preparation and Characterization of Silica Composite Aerogels for Infrared Stealth[J]. 2012, 34(9): 551—556.