

 Springer

[德] 米歇尔·安德烈·埃杰尔特 [美] 尼古拉斯·莱文蒂斯 [瑞士] 马蒂亚斯·M·科贝尔 编
任洪波 崔旭东 译 汪小琳 崔旭东 审

气凝胶手册

中国原子能出版社



气凝胶手册

米歇尔·安德烈·埃杰尔特 [德]
尼古拉斯·莱文蒂斯 [美] 编
马蒂亚斯·M·科贝尔 [瑞士]

任洪波 崔旭东 译
汪小琳 崔旭东 审

中国原子能出版社

图字：2013-1234

图书在版编目 (CIP) 数据

气凝胶手册 / 任洪波 崔旭东译, —北京: 中国原子能出版社, 2014. 12

书名原文: Aerogels handbook

ISBN 978-7-5022-6235-8

I. ①气… II. ①任… ②崔… III. ①气凝胶—手册
IV. ①TQ427. 2-62

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 097630 号

气凝胶手册

出版发行 中国原子能出版社 (北京市海淀区阜成路 43 号 100048)

责任编辑 李盈安

装帧设计 崔 彤

责任校对 冯莲凤

责任印制 潘玉玲

印 刷 北京盛通印刷股份有限公司

经 销 全国新华书店

开 本 787 mm×1092 mm 1/16

印 张 61.5

字 数 1238 千字

版 次 2014 年 12 月第 1 版 2014 年 12 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978-7-5022-6235-8 定 价 100.00 元

网址: <http://www.aep.com.cn>

E-mail: atomep123@126.com

发行电话: 010-68452845

版权所有 侵权必究

Aerogels Handbook/
by Springer

Copyright ©2011 by Springer.

Authorized translation from English language edition published by Springer .

本书原版由斯普林格出版集团出版，并经其授权翻译出版。版权所有，侵权必究。

Atomic Energy Press is authorized to publish and distribute exclusively the Chinese (Simplified Characters) language edition. This edition is authorized for sale throughout Mainland of China. No part of the publication may be reproduced or distributed by any means, or stored in a database or retrieval system, without the prior written permission of the publisher.

本书中文简体翻译版授权中国原子能出版传媒有限公司（中国原子能出版社）独家出版并限在中国大陆地区销售。未经出版者书面许可，不得以任何方式复制或发行本书的任何部分。

中译本序

气凝胶在结构中可以有高达 99% 的体积为空气，密度可以做到比空气还轻，是最轻的固体材料之一，在固体材料中显得非常独特。自 1931 年 Steven Kistler 成功合成二氧化硅气凝胶以来，这种具有独特结构和性质的材料便引起了包括物理学家、化学家、材料学家和生物学家在内的科研人员的广泛兴趣。随着化学合成以及相关技术的进步，气凝胶在近十年来得到了快速发展，其科学和应用研究涉及电子、化工、机械、能源、传感、制药、生物等领域，显示出广阔的应用前景。结合激光聚变研究中心的科研特点，在这里值得一提的是，气凝胶在高能量密度物理领域亦得到广泛应用，如利用气凝胶所制作的新型切伦科夫探测器；利用气凝胶靶替代传统固体靶能更为直接和有效地产生 X 射线；高温隔热、隔声应用等。总之，气凝胶的军事和民用应用领域仍然在进一步拓展之中。

《气凝胶手册》(Aerogels Handbook) 是由在这个领域世界知名的学者主编，第一次将无机、有机和化合物气凝胶的研究现状、特性、处理过程、表征技术以及许多最近的、商业化的产品呈现在读者面前，可以说是集目前世界范围气凝胶多学科研究成果之大成。这其中也包含有中国学者所做的一些工作。在激光聚变研究中心，我们有专门从事与气凝胶相关材料研究的专业队伍，在高能量密度物理应用方向我所的研究也处在国内领先地位。但与国外相比，我们在原始创新、应用方向拓展、学科交叉内涵的理解方面还显不足，还需要花大力气做好基础研究和应用基础研究工作，使我们的科研能够在尽可能短的时间内赶上和达到国外先进水平。从表面上看，气凝胶的加工制作过程相对简单，采用溶胶-凝胶过程和相应的干燥方法即可完成。但成功制作一种满足应用需求的气凝胶单就其网络结构而言在很大程度上取决于对前驱体以及制备过程中的化学反应参数的选择；这些参数的控制与对反应动力学的理解以及物理需求的认知等密切相关。这对制备用于特定应用的气凝胶至关重要。因此，需要进行更加深入的研究才能在这个研究领域真正站稳脚跟。

在人才强院、科技强院的大背景下，我所材料交叉科学研究团队专门组织人员对《气凝胶手册》进行研读并将其翻译出版，这对我所加强基础科学研究、加快实施院“三元发展战略”具有重要意义。同时，该书的出版无疑将会使我所从事聚变物理和相关材料研究的科研人员受益，希望他们能够从这些集众多先进成果的著作中得到启发，更好地为我国的激光聚变事业服务。

在《气凝胶手册》中译本即将付印之际，我很高兴为此书中译本作此序言并将这本书推荐给大家。

中国工程物理研究院激光聚变研究中心主任 陈晓东 研究员

2013年7月于四川绵阳

前 言

气凝胶是一种相当古老的材料，可以追溯到 1931 年 Steven Kistler 在加州 Stockton 太平洋学院 (College of the Pacific) 的发明。第一种气凝胶通过用气体取代 SiO_2 凝胶中的液体成分后合成。由于其密度极低并且在隔热和隔音方面具有极为优异的物理性能，因此它们似乎是非常具有革命性的固体材料，并在随后几年，孟山都 (Monsanto) 在市场上销售颗粒状形式的产品。然而，其进展缓慢并几乎陷入停顿约 30 年，主要是因为耗时和劳动密集的溶剂交换步骤。Lyon Claude Bernard 大学的 Teichner 采用烷氧基硅烷代替 Kistler 使用的硅酸钠并因此剔除了从凝胶中除去无机盐副产物所需要的由水到醇的交换步骤，从而取得了重大的技术突破。随后的发展使更多的科学家加入到该领域的研究中。然而，对该领域的兴趣仍然只停留在科学意义上。直到 20 世纪 80 年代中期，在超临界干燥前用液态 CO_2 取代凝胶中的乙醇，其优势是安全并消除了来自制备过程中的酒精的爆炸危险。由于历史原因最近气凝胶的发展与快速发展的溶胶—凝胶领域有所不同。从 1985 年到 2003 年，溶胶—凝胶的国际会议都定期举行。最近，在一些 1~2 天的国际会议中有公司透露了一些有限的技术信息。因此，当 2008 年施普林格执行主编 David Packer 博士询问 Journal of Sol-Gel Science and Technology 杂志主编 M. A. Aegerter 博士、教授是否有兴趣编辑一本气凝胶手册时候，他的回答是非常积极的，因为目前还没有对之前已经发表的有关这些优秀材料的发展和现状进行总结的书籍。

由于不可能单独实现这样的任务，他向该领域著名的科学家，Missouri University of Science and Technology (MST) 的 Nicholas Leventis 教授，瑞士 Duebendorf 的瑞士联邦材料测试研究实验室 (EMPA) 负责人 Rolla (美国) 和 Matthias M. Koebel 博士寻求帮助，他们欣然接受了他的邀请。他们共同工作并迅速完成了“手册”的编辑结构并牢记这应该是第一本集合最先进的发展、加工、无机、有机和复合气凝胶的性能，最重要的表征技术以及多学科的使用说

明，最新的应用和当前企业的主要商业化产品的书籍。2009年年初，编辑们联系了该领域52名杰出的学者，41位接受了邀请并撰写了不仅展示自己的研究和发展，而且也被其他国际同行了解的在每个选定领域具体的、具有详尽的参考文献列表的概述。因此，本手册可以作为广大读者参与研究，产品开发和使用的**气凝胶**，以及在许多领域的高年级本科生和研究生的一个权威信息来源。它提出了一个相当详尽的、覆盖迄今大多数类型**气凝胶**体系开发的加工和性能，如来自非硅无机物、天然和合成的有机化合物，如**碳气凝胶**，涉及**交联**的最新的复合体系，**气凝胶**聚合物，表现出显著的机械性能**的强度和柔韧性的互穿杂化网络**以及基于黏土，硫属元素化物，磷化物，掺杂的量子点和几丁质的更奇特的气凝胶。另据报道，许多科学和工业应用领域的电子、化学、力学、工程、能源生产和存储、传感器、医药、生物、纳米技术、军事和航空航天，核废料，C-封存，石油和天然气回收，保温，以及在未来5年，保守估计为每年的增长70%左右的**家用的市场**。

《**气凝胶手册**》分**16**部分介绍了**42**篇文章。第一部分专门用一章介绍了**气凝胶的历史**。题为**材料与加工**的第二到第六部分总结了不同类型的气凝胶：无机SiO₂基气凝胶的有**4**章（第二到五章），无机非SiO₂基气凝胶的有**3**章（第六到八章），天然与合成有机气凝胶有**4**章（第九到十二章），复合气凝胶**4**章（第十三到十六章）及最后还有**4**章的新型气凝胶（第十七到二十章）。然后在名为**性质**的第七部分用**4**章描述了气凝胶的基本性质（结构、力学、热学和建模）。第八到十四部分相当详尽地描述了许多最新的**应用领域**，如能源（2章，第二十五、二十六章），化学与物理（3章，第二十七到二十九章），生物医学与制药（2章，第三十、三十一章），航天航空（2章，第三十二、三十三章），金属工业（1章，第三十四章），艺术（1章，第三十五章）和其他（1章，第三十六章）。最后，在第十五部分用**5**篇文章（第三十七到四十一章）介绍了美国、中国和德国公司的许多**商业化产品**。所有这些文章均由这两位审稿人评阅。

该手册还包括：

一个按作者字母顺序排列的每一位作者、联系地址和电子邮件地址列表。

编辑撰写了简短的题为结束语和展望的一章（第十六部分第**42**

章)。

编辑完成了主题索引并部分采用了作者的建议；它应该能帮助读者查找一个特定的主题的参考文献。我们已尽力实现尽可能全面和有用的索引。书中也给出了兴趣相关词条及其交叉引用。括号中的数字对应章节，如某章对此有实质性的讨论，则数字以粗体显示。

最后是一节包括了词汇、首字母缩写词和缩写词。这些单词已经被大部分作者所定义。所有这些单词和首字母缩写词都被不同的作者在文章中以斜体书写。

编辑们在此对花费宝贵的时间来撰写本手册中所有章节的作者所做的贡献表示诚挚的谢意。我们也对施普林格的执行编辑 David Packer 博士建议出版本手册并接受超过一半的彩色插图的制作致以衷心的感谢。

米歇尔·A·埃杰尔特
尼古拉斯·莱文蒂斯
马蒂亚斯·M·科贝尔

目 录

中译本序

前 言

第一部分 气凝胶的历史	1
1 气凝胶的历史	3
1.1 Kistler 的开创性研究	3
1.2 气凝胶合成化学的进一步研究	6
1.3 气凝胶表征技术与其应用发展	8
1.4 气凝胶最新进展	11
参考文献	12
第二部分 材料与加工:无机物-SiO ₂ 基气凝胶	23
2 SiO ₂ 气凝胶	25
2.1 详细工艺	25
2.1.1 溶胶-凝胶合成	25
2.1.2 老化	28
2.1.3 干燥	28
2.1.4 合成的灵活性	32
2.2 SiO ₂ 气凝胶主要性能与应用	34
2.2.1 织构	34
2.2.2 化学性质	36
2.2.3 物理性能与相关应用	37
2.3 结论	41
参考文献	42
3 疏水 SiO ₂ 气凝胶:合成、性能与应用评述	54
3.1 前言	54
3.2 气凝胶制备工艺	55
3.2.1 湿溶胶凝胶的形成	55
3.2.2 湿凝胶的干燥	57
3.3 疏水气凝胶	63

3.3.1	什么是气凝胶疏水	63
3.3.2	我们如何测量疏水性	66
3.4	文献综述	69
3.4.1	共前驱体法评述	75
3.4.2	硅烷化方法评述	76
3.4.3	干燥方法对疏水性的影响	78
3.5	应用	78
3.5.1	环境清理与保护	78
3.5.2	生物应用	79
3.5.3	超疏水表面	80
3.6	结论	80
参考文献		80
4	超疏水与弹性气凝胶	87
4.1	前言	87
4.2	合成与表征	88
4.2.1	溶胶-凝胶合成与超临界干燥	89
4.2.2	材料表征	90
4.3	水-表面相互作用	93
4.3.1	水滴滑动	95
4.3.2	液体弹珠:超疏水气凝胶包覆的水滴	95
4.4	力学与弹性性质	96
4.4.1	合成参数对材料弹性的影响	98
4.4.2	机械阻尼的应用潜力	101
4.5	碳氢化合物吸附行为	101
4.5.1	吸附能力	102
4.5.2	脱附率	103
4.5.3	气凝胶的过程可逆性和重复使用	105
4.5.4	经济因素	106
4.6	总结	106
参考文献		107
5	常压干燥硅酸钠基气凝胶	110
5.1	前言	110
5.1.1	SiO ₂ 气凝胶	110

5.1.2	为什么使用硅酸钠	111
5.1.3	常压干燥的必要性	112
5.1.4	表面化学改性的必要性	112
5.2	硅酸钠基气凝胶的常压干燥制备	113
5.2.1	通过溶胶-凝胶路线制备凝胶	114
5.2.2	洗涤/溶胶交换/表面改性	116
5.2.3	改性凝胶的干燥	118
5.3	各种工艺参数对气凝胶理化性质的影响	120
5.3.1	溶胶中硅酸钠浓度的影响	120
5.3.2	溶胶 pH 的影响	120
5.3.3	老化(t_a)效应与洗涤(t_w)周期	122
5.3.4	所用交换溶剂类型的影响	124
5.3.5	硅烷化试剂的使用量和硅烷化处理持续时间的影响 ..	125
5.3.6	干燥温度的影响	127
5.3.7	关于参数优化的一些注解	127
5.3.8	作为隔热材料的 SiO_2 气凝胶	128
5.4	结论	128
	参考文献	129
	第三部分 材料与加工:无机物-非硅基气凝胶	133
6	ZrO₂ 气凝胶	135
6.1	前言	135
6.2	氧化锆气凝胶的制备	136
6.3	制备参数对氧化锆气凝胶织构和结构的影响	137
6.3.1	酸浓度的影响	137
6.3.2	水解率($\text{H}_2\text{O}/\text{Zr}$)的影响	138
6.3.3	锆前驱体浓度的影响	138
6.3.4	超临界干燥温度的影响	138
6.3.5	高温或低温超临界获得的氧化锆气凝胶	138
6.3.6	与干凝胶相比氧化锆气凝胶的优势	139
6.3.7	凝胶老化的影响	139
6.4	氧化锆气凝胶的应用	140
6.4.1	氧化锆气凝胶和催化	140
6.4.2	氧化锆气凝胶和陶瓷	146

6.4.3	氧化锆气凝胶和固体氧化物燃料电池	147
6.5	结论	148
	参考文献	148
7	TiO₂ 类气凝胶材料的常压制备	153
7.1	前言	153
7.2	原理	154
7.3	聚合物与表面活性剂模板:方法	154
7.3.1	混合法模板化	155
7.3.2	浸泡法模板化	155
7.3.3	类气凝胶材料的制备	157
7.3.4	干燥与退火凝胶的表征	157
7.4	聚合物与表面活性剂模板化:结果	157
7.5	结论	160
	参考文献	160
8	无机气凝胶的一种鲁棒合成方法:在溶胶-凝胶合成中使用 环氧衍生物	163
8.1	前言	163
8.2	环氧引发凝胶化的机制	164
8.2.1	溶胶形成与凝胶化	164
8.2.2	金属离子的水解和缩合	165
8.2.3	环氧引发的凝胶化	166
8.3	环氧引发凝胶化的气凝胶材料	171
8.3.1	金属氧化物气凝胶	172
8.3.2	混合金属氧化物和复合气凝胶	173
8.4	总结	175
	参考文献	176
第四部分 材料与加工:有机-天然与合成气凝胶		181
9	单块和纤维状纤维素气凝胶	183
9.1	前言	183
9.2	纤维素单块气凝胶	184
9.3	纺织应用的纤维素丝	195
9.4	结论	197
	参考文献	198

10 纤维素与聚氨酯气凝胶	201
10.1 前言	201
10.2 聚氨酯气凝胶	203
10.2.1 合成	203
10.2.2 工艺和材料	205
10.2.3 杂化与复合材料	209
10.3 纤维素衍生物气凝胶	211
10.3.1 合成	211
10.3.2 过程与材料	214
10.3.3 杂化与复合材料	220
10.4 结论	220
参考文献	221
11 间苯二酚-甲醛气凝胶	226
11.1 前言	226
11.2 间苯二酚-甲醛化学	227
11.2.1 碱催化凝胶化	228
11.2.2 酸催化凝胶化	229
11.3 通过碱催化路线制备的 RF 气凝胶	230
11.3.1 通过碱催化路线制备 RF 气凝胶的过程	230
11.3.2 影响通过碱催化路线制备的 RF 气凝胶结构和性能的因素	231
11.4 酸催化制备的 RF 气凝胶	233
11.5 酸催化和碱催化 RF 气凝胶的性能比较	236
11.5.1 化学成分	236
11.5.2 形貌	237
11.6 RF 气凝胶的替代途径	238
11.7 RF 气凝胶的商业应用	240
11.8 结论	241
参考文献	241
12 具有环保特性的天然气凝胶:碳封存与农药捕获	247
12.1 前言	247
12.2 实验	248
12.2.1 样品制备	248

12.3	结果	249
12.3.1	英石聚集体与合成凝胶间的类比	249
12.3.2	超临界干燥	251
12.3.3	孔特性和分形结构	251
12.3.4	英石土壤中的碳、氮和农药含量	253
12.4	讨论	254
12.5	结论	256
	参考文献	257
第五部分 材料与加工:复合气凝胶		261
13	聚合物交联气凝胶	263
13.1	前言	263
13.2	通过与聚合物复合解决气凝胶脆性	264
13.3	聚合物/溶胶-凝胶复合材料的分类	265
13.4	采用预制 3D 纳米粒子网络的聚合物交联形成 II 类模型 2 气凝胶	267
13.4.1	通过凝胶化后引入单体的交联	268
13.4.2	提高气凝胶的可加工性	290
13.5	结论	293
	参考文献	295
14	间苯二酚-甲醛/金属氧化物有机/无机互穿网络气凝胶	301
14.1	前言	301
14.2	RF 与金属氧化物网络的共凝胶	304
14.3	原生 RF-MO _x 气凝胶、干凝胶和 X-RF-MO _x 气凝胶的材料特性	310
14.4	RF 与 MO _x 纳米粒子间的反应	316
14.4.1	化学变化	316
14.4.2	RF-MO _x 体系在裂解过程中的形貌变化	323
14.5	结论	323
	参考文献	325
15	改善聚合物增强气凝胶的弹性	330
15.1	前言	330
15.2	己基连接的聚合物增强二氧化硅气凝胶	333
15.2.1	二异氰酸酯增强的气凝胶	333

15.2.2	苯乙烯增强气凝胶	337
15.2.3	来源于乙醇溶剂的环氧增强气凝胶	339
15.3	烷基三烷氧基硅烷基增强的气凝胶	342
15.4	未来的方向	346
15.5	结论	348
参考文献		348
16	含有金属、合金和氧化物纳米粒子嵌入介电基质的气凝胶	352
16.1	前言	352
16.2	含有氧化物纳米颗粒的气凝胶	354
16.3	含有金属和合金纳米粒子的气凝胶	365
16.4	结束语	375
参考文献		376
第六部分 材料与加工:新型气凝胶		383
17	硫族气凝胶	385
17.1	前言	385
17.2	硫族气凝胶的硫解路线:GeS ₂	385
17.3	硫族气凝胶的团簇连接路线	387
17.3.1	来自主族硫化物团簇和 Pt ²⁺ 的气凝胶	387
17.3.2	来自 MS ₄ ²⁻ (M = Mo, W) 离子和 Ni ²⁺ (Co ²⁺) 的气凝胶	388
17.4	硫族气凝胶的纳米粒子组装路线	390
17.4.1	CdS 气凝胶	390
17.4.2	纳米粒子组装路线在 PbS, ZnS 和 CdSe 中的应用: CdSe 凝结的氧化效应	392
17.4.3	密度和维度对量子限域效应的影响	393
17.4.4	优化光电发射特性	395
17.4.5	CdSe 气凝胶中的形貌控制	395
17.4.6	扩展方法:离子交换	397
17.4.7	扩展方法:碲化物	399
17.5	结论	400
参考文献		400
18	含有生物聚合物的气凝胶:壳聚糖-SiO₂ 杂化气凝胶	403

18.1	前言	403
18.2	合成	405
18.3	性质	407
18.4	化学性质与新型气凝胶材料	409
18.4.1	含铁的壳聚糖-SiO ₂ 气凝胶	410
18.4.2	含有过渡金属的气凝胶化学	411
18.4.3	含金的壳聚糖-SiO ₂ 气凝胶化学	412
18.4.4	纳米区域内化学反应的扩散控制	416
18.4.5	壳聚糖-SiO ₂ 气凝胶与聚合物和其他物质的黏附	416
18.5	结论	418
	参考文献	419
19	光刻各向异性气凝胶	421
19.1	前言	421
19.2	一般原理	422
19.3	基质孔隙内纳米粒子的合成	422
19.3.1	红外光刻	423
19.3.2	紫外光刻	424
19.3.3	X 射线光刻	425
19.3.4	三维图饰	427
19.4	由聚合物光交联的各向异性	427
19.5	物理性质	430
19.5.1	吸收与发射	430
19.5.2	折射率	432
19.5.3	力学性能	432
19.6	结论	433
	参考文献	433
20	超声催化合成气凝胶:超声凝胶	437
20.1	超声凝胶法	437
20.1.1	理解空化	437
20.1.2	超声凝胶	438
20.1.3	超声凝胶过程	439
20.1.4	水解的物理化学	440
20.1.5	实验方案选择	442