



先驱体转化陶瓷纤维与复合材料丛书

气凝胶高效 隔热材料

Aerogel Materials for
Highly Efficient Thermal Insulation

冯坚 等著



科学出版社

先驱体转化陶瓷纤维与复合材料丛书

气凝胶高效隔热材料

冯 坚 等 著

科 学 出 版 社

北 京

内 容 简 介

隔热材料是对热流具有显著阻抗性的材料或材料复合体。高性能隔热材料的研制和开发是解决能源紧缺的有效措施之一,更是解决新型航天飞行器和导弹高效热防护难题的关键,无论对于民用还是军用都具有重要的现实意义。

气凝胶高效隔热材料是目前高性能隔热材料研究的主要方向,本书深入总结了作者十多年来在气凝胶高效隔热材料领域的研究成果,系统介绍了纤维增强 SiO_2 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 、 SiCO 、炭气凝胶隔热复合材料及聚酰亚胺气凝胶隔热材料的制备工艺,结构和性能表征,构件成型,加工及应用等。

本书可为从事气凝胶隔热保温相关领域的高校师生,气凝胶保温材料研究、开发和生产相关人员,以及从事航天飞行器热防护系统、武器装备和民用隔热保温领域设计应用的相关人员提供可靠的参考资料。

图书在版编目(CIP)数据

气凝胶高效隔热材料/冯坚等著. —北京: 科学出版社, 2016.11
ISBN 978-7-03-050303-9

I. ①气… II. ①冯… III. ①气凝胶-隔热材料 IV. ①TB34

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 258117 号

责任编辑: 朱 丽 翁靖一 / 责任校对: 何艳萍
责任印制: 张 伟 / 封面设计: 殷 靛

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

北京科印技术咨询服务公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2016 年 11 月第 一 版 开本: 720×1000 1/16

2016 年 11 月第一次印刷 印张: 13 3/4

字数: 300 000

定价: 80.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

《先驱体转化陶瓷纤维与复合材料》丛书
编辑委员会

主 编 王 军

副主编 程海峰 王浩

编 者 陈朝辉 张长瑞 肖加余 宋永才 王应德

周新贵 冯 坚 刘荣军 简 科 周永江

李 斌 余金山 刘海韬 邵长伟

丛 书 序

在陶瓷基体中引入第二相复合形成陶瓷基复合材料，可以在保留单体陶瓷低密度、高强度、高模量、高硬度、耐高温、耐腐蚀等优点的基础上，明显改善单体陶瓷的本征脆性，提高其损伤容限，从而增强抗力、热冲击的能力，还可以赋予单体陶瓷新的功能特性，呈现出“1+1>2”的效应。以碳化硅(SiC)纤维为代表的陶瓷纤维在保留单体陶瓷固有特性的基础上，还具有大长径比的典型特征，从而呈现出比块体陶瓷更高的力学性能以及一些块体陶瓷不具备的特殊功能，是一种非常适合用于对单体陶瓷进行补强增韧的第二相增强体。因此，陶瓷纤维和陶瓷基复合材料已经成为航空航天、武器装备、能源、化工、交通、机械、冶金等领域的共性战略性原材料。

制备技术的研究一直是陶瓷纤维与陶瓷基复合材料研究领域的重要内容。1976年，日本东北大学 Yajima 教授通过聚碳硅烷转化制备出 SiC 纤维，并于 1983 年实现产业化，从而开创了从有机聚合物制备无机陶瓷材料的新技术领域，实现了陶瓷材料制备技术的革命性变革。多年来，由于具有成分可调且纯度高、可塑性成型、易加工、制备温度低等优势，陶瓷先驱体转化技术已经成为陶瓷纤维、陶瓷涂层、多孔陶瓷、陶瓷基复合材料的主流制备技术之一，受到世界各国的高度重视和深入研究。

20 世纪八十年代初，国防科学技术大学在国内率先开展陶瓷先驱体转化制备陶瓷纤维与陶瓷基复合材料的研究，并于 1998 年获批设立新型陶瓷纤维及其复合材料重点实验室 (Science and Technology on Advanced Ceramic Fibers and Composites Laboratory, 简称为 CFC 重点实验室)。三十多年来，CFC 重点实验室在陶瓷先驱体设计与合成、连续 SiC 纤维、氮化物透波陶瓷纤维及复合材料、纤维增强 SiC 基复合材料、纳米多孔隔热复合材料、高温隐身复合材料等方向上取得一系列重大突破和创新成果，建立了以先驱体转化技术为核心的陶瓷纤维和陶瓷基复合材料制备技术体系。这些成果原创性强，丰富和拓展了先驱体转化技术领域的内涵，为我国新一代航空航天飞行器、高性能武器系统的发展提供了强有力支撑。

CFC 重点实验室与科学出版社合作出版《先驱体转化陶瓷纤维与复合材料》丛书，既是对实验室过去成绩的总结、凝练，也是对该技术领域未来发展的一次

深入思考。相信通过这套丛书的出版，能够很好地普及和推广先驱体转化技术，吸引更多科技工作者以及应用部门的关注和支持，从而促进和推动该技术领域长远、深入、可持续地发展。

中国工程院院士
北京理工大学教授



2016年9月28日

前 言

新型航天飞行器和导弹的研制和发展,对国家的国防安全具有重要的战略意义。与传统的飞行器和导弹相比,临近空间新型高速飞行器和导弹的飞行速度更高,飞行时间更长,飞行器和弹体表面的气动加热温度更高,加热时间更长,累计气动加热量更加严酷,承受的热环境更为恶劣。长时高效热防护已成为新型航天飞行器和导弹研制和发展中无法避免而又必须妥善解决的一个重大关键技术难题。因此,迫切需要研制和发展耐高温、轻质、力学性能良好的高效隔热材料和结构以支撑新型航天飞行器和导弹长时高效热防护系统技术的突破。另外,战斗机、装甲车辆、舰艇、鱼雷等武器装备也对高性能隔热材料提出了迫切需求。

在民用方面,随着科学技术和社会经济飞速发展,全球能源的日益紧缺已成为世界性问题,开发新能源、提高现有能源利用率以及节约能源已引起了各国的高度重视。其中,采用新技术、新工艺开发环境友好型的高效隔热材料是节约能源最有效、最经济的措施之一。

传统的陶瓷纤维隔热毡、陶瓷纤维隔热瓦等材料高温热导率较高[如美国 NASA 研制的 AETB-12 陶瓷纤维隔热瓦为 800°C ,热导率为 $0.128\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$],已难以满足军用和民用领域更加苛刻的高性能要求。开展耐高温、轻质及力学性能良好的高效隔热材料和结构技术研究具有重要的现实意义。

自 1931 年美国太平洋学院(College of the Pacific)的 Kistler 教授首次提出气凝胶概念以来, SiO_2 气凝胶由于其独特的纳米骨架颗粒和纳米孔径结构,已成为当前室温热导率最低的固体材料,但其强度低,对高温红外辐射传热透明,高温热导率较高。因此,研制兼具高强韧和高温低热导率特点的高性能气凝胶复合材料是国内外广大学者一直致力解决的技术难题。

国防科学技术大学自 2001 年开始从事气凝胶隔热材料研究,在国家自然科学基金、武器装备预研基金和军品配套科研项目等的长期支持下,开展的气凝胶高效隔热复合材料研究,已从实验室基础研究和工艺探索阶段进入到工程化应用阶段。研制的 SiO_2 和 Al_2O_3 等气凝胶复合材料具有高强韧、可设计性强、高效隔热等特性,相关材料和构件已广泛应用于我国新型航天飞行器和导弹热防护系统中,为我国国防现代化建设做出了重要贡献。

本书总结了作者十多年来在气凝胶隔热材料领域的研究成果,系统地介绍了

纤维增强 SiO_2 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 、 SiCO 、炭气凝胶隔热复合材料及聚酰亚胺气凝胶隔热材料的制备工艺，结构和性能，构件成型、加工及应用等。

本书共 7 章。第 1 章气凝胶简介由冯坚执笔，简要介绍了气凝胶的发展历程、制备方法、基本性质、应用及发展趋势等；第 2 章纤维增强 SiO_2 气凝胶高效隔热复合材料由冯坚执笔，主要介绍了 SiO_2 气凝胶制备工艺、结构和性能，及其高效隔热复合材料的制备工艺、性能和疏水改性等；第 3 章纤维增强 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 气凝胶高效隔热复合材料由姜勇刚执笔，主要介绍了 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 气凝胶及其纤维增强高效隔热复合材料的制备工艺、结构与性能；第 4 章纤维增强 SiCO 气凝胶隔热复合材料由冯坚执笔，主要介绍了 SiCO 气凝胶的结构、性质及其纤维增强隔热复合材料的制备工艺，力学、隔热和耐温性能；第 5 章纤维增强炭气凝胶隔热复合材料由冯军宗执笔，主要介绍了炭气凝胶的制备工艺、结构调控及其纤维增强隔热复合材料的制备工艺和性能；第 6 章聚酰亚胺气凝胶隔热材料由冯军宗执笔，主要介绍了聚酰亚胺气凝胶的种类、制备工艺、结构和性能；第 7 章气凝胶隔热复合材料的应用研究由姜勇刚执笔，主要介绍了纤维增强气凝胶隔热复合材料的构件成型、加工技术以及在航天飞行器和导弹等武器装备隔热保温领域中的应用。全书由冯坚研究员统稿并审校。

本书的内容涵盖了王娟、高庆福、冯军宗的博士论文和周仲承、高庆福、王小东、冯军宗、武纬、赵南、王亮、岳晨午、陈旭、钱晶晶、林浩、杨晓青、师春晓等硕士学位论文的部分研究内容，在此感谢他们为本书编写提供宝贵的资料。同时感谢中国航天科工集团、中国航天科技集团、中国航空工业集团和中国工程物理研究院等单位为气凝胶高效隔热复合材料提供应用支持。

本书是国内第一部关于气凝胶隔热复合材料方面的专著，可供气凝胶隔热保温相关领域的高校师生、科研与生产人员以及气凝胶隔热复合材料应用的工程技术人员参考。

鉴于作者的学识和水平有限，书中难免存在疏漏和不足之处，敬请广大读者批评指正。

作 者
2016 年 7 月

目 录

第 1 章 气凝胶简介	1
1.1 气凝胶的发展历程	1
1.2 气凝胶及其复合材料的制备方法	2
1.2.1 气凝胶的制备方法	2
1.2.2 气凝胶复合材料的制备方法	8
1.3 气凝胶的基本性质及应用	10
1.3.1 气凝胶的基本性质	10
1.3.2 气凝胶的应用	13
1.4 气凝胶隔热材料的发展趋势	15
1.4.1 进一步提高气凝胶隔热材料的耐高温性能	15
1.4.2 进一步提高气凝胶隔热材料的隔热效果	16
1.4.3 极端环境下气凝胶隔热材料的性能与评估研究	17
1.4.4 气凝胶隔热材料的低成本制备技术研究	17
1.4.5 特种功能气凝胶隔热材料的研究	18
参考文献	18
第 2 章 纤维增强 SiO_2 气凝胶高效隔热复合材料	24
2.1 SiO_2 气凝胶	25
2.1.1 SiO_2 溶胶-凝胶的反应过程	25
2.1.2 SiO_2 气凝胶的制备工艺	26
2.1.3 SiO_2 气凝胶的性质和微观结构控制	33
2.1.4 SiO_2 气凝胶的耐温性	37
2.2 SiO_2 气凝胶高效隔热复合材料	41
2.2.1 SiO_2 气凝胶高效隔热复合材料的制备工艺	42
2.2.2 SiO_2 气凝胶高效隔热复合材料的隔热性能	43
2.2.3 SiO_2 气凝胶高效隔热复合材料的力学性能	58
2.2.4 SiO_2 气凝胶高效隔热复合材料的耐温性能	64
2.3 SiO_2 气凝胶高效隔热复合材料的疏水改性	71
2.3.1 疏水改性的反应过程分析	72

2.3.2	疏水处理的反应增重率	73
2.3.3	疏水处理对 SiO ₂ 气凝胶结构的影响	76
2.3.4	SiO ₂ 气凝胶及其复合材料的疏水性表征	80
	参考文献	82
第 3 章	纤维增强 Al₂O₃-SiO₂ 气凝胶高效隔热复合材料	86
3.1	Al ₂ O ₃ -SiO ₂ 气凝胶	86
3.1.1	Al ₂ O ₃ -SiO ₂ 溶胶-凝胶的反应过程	86
3.1.2	Al ₂ O ₃ -SiO ₂ 气凝胶的制备工艺	90
3.1.3	Al ₂ O ₃ -SiO ₂ 气凝胶的耐温性	98
3.2	Al ₂ O ₃ -SiO ₂ 气凝胶高效隔热复合材料	102
3.2.1	Al ₂ O ₃ -SiO ₂ 气凝胶高效隔热复合材料的制备工艺	102
3.2.2	Al ₂ O ₃ -SiO ₂ 气凝胶复合材料的隔热性能	103
3.2.3	Al ₂ O ₃ -SiO ₂ 气凝胶高效隔热复合材料的力学性能	105
3.2.4	Al ₂ O ₃ -SiO ₂ 气凝胶高效隔热复合材料的耐温性能	108
	参考文献	113
第 4 章	纤维增强 SiCO 气凝胶隔热复合材料	115
4.1	SiCO 气凝胶简介	115
4.1.1	SiCO 气凝胶的结构	115
4.1.2	SiCO 气凝胶的性质	118
4.2	SiCO 气凝胶的制备、结构和性能	119
4.2.1	SiCO 先驱体溶胶-凝胶的反应过程	119
4.2.2	SiCO 气凝胶的制备工艺	121
4.2.3	SiCO 气凝胶的结构和性能分析	131
4.3	SiCO 气凝胶隔热复合材料	138
4.3.1	SiCO 气凝胶隔热复合材料的制备工艺	138
4.3.2	SiCO 气凝胶隔热复合材料的隔热性能	138
4.3.3	SiCO 气凝胶隔热复合材料的力学性能	140
4.3.4	SiCO 气凝胶隔热复合材料的耐温性能	141
	参考文献	142
第 5 章	纤维增强炭气凝胶隔热复合材料	144
5.1	炭气凝胶	144
5.1.1	炭气凝胶的制备机理	144
5.1.2	炭气凝胶的制备工艺过程	146

5.1.3 炭气凝胶的微观结构控制	148
5.2 炭气凝胶隔热复合材料	155
5.2.1 炭气凝胶隔热复合材料的制备工艺	156
5.2.2 炭气凝胶隔热复合材料的隔热性能	157
5.2.3 炭气凝胶隔热复合材料的力学性能	162
5.2.4 炭气凝胶隔热复合材料的耐高温性能	169
参考文献	170
第6章 聚酰亚胺气凝胶隔热材料	173
6.1 聚酰亚胺气凝胶简介	174
6.1.1 线型结构聚酰亚胺气凝胶	174
6.1.2 交联型聚酰亚胺气凝胶	175
6.1.3 聚酰亚胺增强 SiO ₂ 气凝胶材料	179
6.1.4 聚酰亚胺增强黏土气凝胶材料	179
6.2 聚酰亚胺气凝胶的制备工艺	179
6.2.1 聚酰亚胺的合成方法	179
6.2.2 聚酰亚胺气凝胶的合成工艺	181
6.3 聚酰亚胺气凝胶的微观结构	183
6.3.1 聚酰亚胺气凝胶的微观形貌	183
6.3.2 聚酰亚胺气凝胶的孔结构	183
6.4 聚酰亚胺气凝胶的隔热性能	185
6.4.1 温度对聚酰亚胺气凝胶热导率的影响	186
6.4.2 环境气氛对聚酰亚胺气凝胶热导率的影响	186
6.4.3 气压对聚酰亚胺气凝胶热导率的影响	187
6.5 聚酰亚胺气凝胶的力学性能	188
6.5.1 聚酰亚胺气凝胶的拉伸性能	188
6.5.2 聚酰亚胺气凝胶的弯曲性能	188
6.5.3 聚酰亚胺气凝胶的压缩性能	190
6.6 聚酰亚胺气凝胶的耐温性能	190
参考文献	192
第7章 气凝胶隔热复合材料的应用研究	194
7.1 气凝胶高效隔热复合材料的构件成型	195
7.2 气凝胶高效隔热复合材料的构件加工	196
7.2.1 切割	196

7.2.2	孔加工.....	197
7.2.3	数控加工.....	198
7.3	气凝胶高效隔热材料的应用.....	200
7.3.1	在航天飞行器热防护系统上的应用.....	200
7.3.2	在导弹热防护系统上的应用.....	201
7.3.3	在冲压发动机热防护系统上的应用.....	202
7.3.4	在军用热电池隔热套上的应用.....	202
	参考文献.....	203
	附录.....	205

第 1 章 气凝胶简介

气凝胶是一种以纳米量级胶体粒子相互聚集构成纳米多孔网络结构，并在孔隙中充满气态分散介质的一种高分散固态材料^[1]。因其独特的纳米多孔网络结构，气凝胶材料具有很高的孔隙率（最高可达 99% 以上），高的表面活性，高的比表面能和比表面积（高达 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 以上）等特殊性质，在电学、光学、催化、隔热保温等领域具有广阔的应用前景。图 1-1 是氧化硅和石墨烯两种气凝胶^[2, 3]，可以看出，氧化硅气凝胶是一种高效隔热材料，能够在很薄的厚度下达到很好的隔热效果；石墨烯气凝胶具有很低的密度（最低可达 $0.16 \times 10^{-3}\text{g}/\text{cm}^3$ ）。

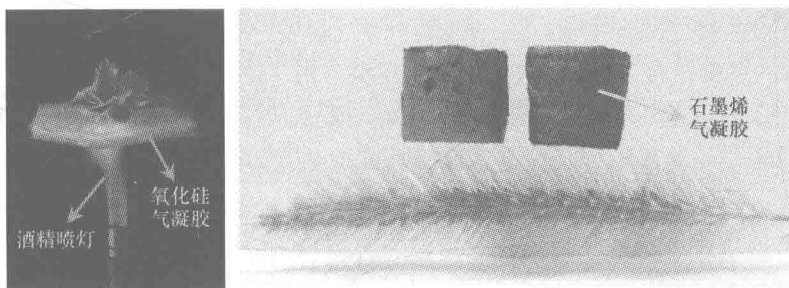


图 1-1 氧化硅和石墨烯气凝胶

1.1 气凝胶的发展历程

1931 年，美国加州 Stockton 太平洋学院（College of the Pacific）的 Kistler 教授以硅酸钠为硅源，盐酸为催化剂，制备了水凝胶，然后通过溶剂置换和乙醇（EtOH）超临界干燥制备了 SiO_2 气凝胶，标志着气凝胶研究的开端。在之后几年时间内，Kistler 还成功制备了铝、钨、铁、锡等氧化物气凝胶，以及纤维素、硝化纤维素、明胶、琼脂等有机气凝胶，并开发了多种超临界流体介质。在随后的 30 年中，由于制备工艺耗时较长及复杂的溶剂交换步骤，气凝胶的研究一直进展很慢。

20 世纪 70 年代后期，法国政府为获得液态燃料的储存材料，向 Claud Bernard 大学的 Teichner 教授寻求能够储存氧气和火箭燃料的多孔材料。在该契机下，Teichner 教授课题组采用正硅酸甲酯（TMOS）代替 Kistler 教授使用的水玻璃，并在甲醇溶液中通过 TMOS 水解一步法制得了醇凝胶，选用甲醇作为超临界干燥

介质,成功制备了 SiO_2 气凝胶。Teichner 教授采用的气凝胶制备方法避免了 Kistler 方法中需要用 EtOH 溶液替换湿凝胶中的水和无机盐杂质,简化了气凝胶的制备过程,从此大量的学者开始投入气凝胶研究领域。

20 世纪 80 年代后期,美国 Lawrence Berkeley 国家实验室的微结构材料研究组首次采用正硅酸乙酯 (TEOS) 取代毒性较大的 TMOS 制备凝胶,采用 CO_2 替代 EtOH 作为超临界干燥介质,成功制备了氧化硅气凝胶。该方法的优点是原料毒性小、 CO_2 的超临界干燥温度低、操作相对安全、对人体危害小。该方法的出现大大推动了气凝胶的研究进程。

与此同时, Pekala 等^[4]以间苯二酚和甲醛为原料,经溶胶-凝胶聚合、溶剂交换和超临界干燥首次成功地制备了 RF 气凝胶。通过进一步裂解得到了炭气凝胶,使气凝胶从电的不良导体拓展到了导体,开创了气凝胶新的研究和应用领域。

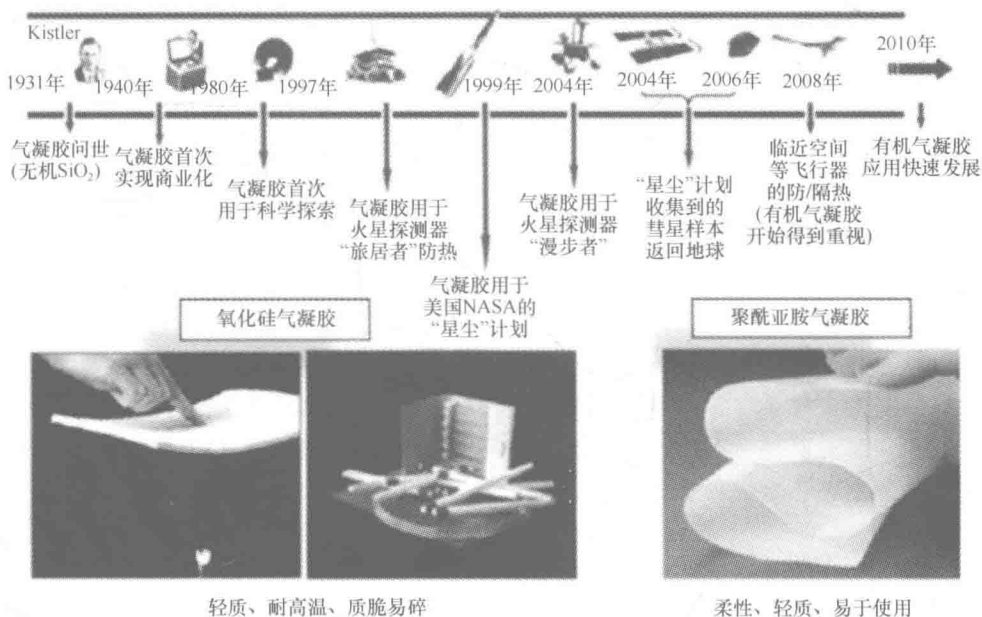
纳米孔隙空间三维立体网络结构,超低热导率及世界上最轻的固体等已成为气凝胶的代名词。气凝胶根据其组分一般可分为无机氧化物气凝胶,如 SiO_2 ^[5]、 Al_2O_3 ^[6]、 TiO_2 、 ZrO_2 、 CuO ^[7]、 W_2O_3 ^[8]等气凝胶;有机气凝胶,如间苯二酚-甲醛 (RF)、三聚氰胺-甲醛 (MF)、苯酚-甲醛 (PF)、纤维素及其衍生物^[9,10]、聚酰亚胺^[11]、聚氨酯^[12]等气凝胶及其衍生炭气凝胶^[13];有机-无机杂化气凝胶,如二异氰酸酯^[14]、苯乙烯^[15]、烷基三烷氧基硅烷基^[16]、聚壳糖^[17]等聚合物增强氧化硅气凝胶;碳化物气凝胶,如 SiC ^[18,19]、 TiC ^[20,21]、 MoC 等气凝胶及石墨烯气凝胶^[22]。此外还有一些多组分气凝胶,如 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ^[23]、 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 、 C/SiC ^[24]、 C/SiO_2 ^[25]、 $\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ^[26]、 SiCO 、 AlCO 、硅酸铝气凝胶^[6]等。

目前,国内外有很多单位开展了气凝胶材料在隔热保温方面的基础及工程化应用研究工作。国外主要有德国 BASF 公司、DESY 公司、美国 LLNL 实验室、JPL 实验室、ASPEN 公司、法国蒙特派利尔材料研究中心、瑞典的 LUND 公司、韩国延世大学以及印度 Shivaji 大学等单位。国内的浙江纳诺科技有限公司、广东埃力生高新科技有限公司、国防科学技术大学、同济大学、清华大学、哈尔滨工业大学、北京科技大学等单位也开展了相关工作。图 1-2 是美国 NASA 将气凝胶材料应用在航空航天防隔热领域的发展过程及应用历史^[27],自气凝胶材料问世至今,已多次成功应用在航空航天领域。

1.2 气凝胶及其复合材料的制备方法

1.2.1 气凝胶的制备方法

目前制备气凝胶的主要方法是首先通过溶胶-凝胶法制备凝胶,再经过老化、

图 1-2 气凝胶的发展及应用历史^[27]

超临界干燥等工艺手段制备气凝胶。其典型工艺过程为：将制备气凝胶所需原料 [如正硅酸乙酯 (TEOS)、仲丁醇铝 (ASB) 等] 溶解到适量溶剂中，在适量水和催化剂的作用下，经水解、缩聚过程得到凝胶，再经过老化、干燥过程去除凝胶中的水和溶剂后，得到具有纳米孔径的气凝胶。

1. 溶胶的制备^[28]

溶胶是指微小的固体颗粒悬浮分散在液相中，并不停地做布朗运动的体系。溶胶是热力学不稳定体系，若无其他条件限制，胶粒倾向于自发凝聚，即为凝胶化过程。利用化学反应产生不溶物（如高分子聚合物），并控制反应条件即可得到凝胶。

溶胶的制备是制备气凝胶材料的关键，溶胶的质量直接影响最终所得气凝胶的性能。下面几种因素经常影响溶胶的制备。

1) 加水量

调节加水量可以制备不同性质的溶胶，加水量很少时，水解产物与未水解的醇盐分子之间继续聚合，形成大分子溶液，颗粒不大于 1nm，体系内无固液界面，属于热力学稳定系统，得到的是溶液而不是溶胶；而加水过多时，醇盐充分水解，形成存在固液界面的热力学不稳定系统，容易产生沉淀。

2) 催化剂

酸、碱作为催化剂，其催化机理不同，对同一体系的水解缩聚，往往产生结构、形态不同的缩聚物。研究表明，酸催化体系的缩聚反应速率远大于水解反应速率，水解由 H_3O^+ 的亲电机理引起，缩聚反应在完全水解前已开始，因而缩聚物的交联度低，所得的干凝胶透明，结构致密；碱催化体系的水解反应是由 OH^- 的亲核取代引起的，水解速率大于亲核速率，水解比较完全，形成的凝胶主要由缩聚反应控制，形成大分子聚合物，有较高的交联度，所得的干凝胶结构疏松，半透明或不透明。

3) 溶胶浓度

溶胶浓度主要影响凝胶的时间和均匀性。在其他条件相同时，随溶胶浓度的降低，凝胶时间延长、凝胶的均匀性降低，且在外界条件干扰下很容易发生新的胶溶现象。所以要缩短凝胶时间，提高凝胶的均匀性，应尽量提高溶胶的浓度。

4) 水解温度

提高温度对醇盐的水解有利，水解活性低的醇盐（如硅醇盐），常在加热下进行水解，以缩短溶胶制备及胶凝所需的时间；但水解温度太高，将发生有多种产物的水解聚合反应，生成不易挥发的有机物，影响凝胶性质。有时水解温度还会影响水解产物的相转变，影响溶胶的稳定性。因此在保证能生成溶胶的情况下，尽可能采取较低温度。

5) 络合剂的使用

添加络合剂可以解决金属醇盐在醇中的溶解度小、反应活性大、水解速率过快等问题，是控制水解反应的有效手段之一。例如在制备 Al_2O_3 溶胶时，铝醇盐（ASB）的溶解度较差，水解速率较快导致 Al_2O_3 溶胶的凝胶时间相对较短，溶胶稳定性较差，需要加入络合剂来改善溶胶的稳定性。常用的络合剂有乙酰丙酮、乙酰乙酸乙酯等，其作用机理是络合剂与铝原子螯合形成相对稳定的六元环状络合物，螯合基团与铝原子配位形成一种屏蔽作用，给水分子的亲核取代造成困难，对水解反应显示出很大的惰性，而且其本身的空间位阻效应又较为显著，因此，极大地延缓了铝醇盐的水解和缩聚速率，阻止了沉淀产生，提高了 Al_2O_3 溶胶的稳定性。

6) 电解质含量

电解质的含量可以影响溶胶的稳定性。与胶粒带同种电荷的电解质离子可以增加胶粒双电层的厚度，从而增加溶胶的稳定性；与胶粒带不同电荷的电解质离子会降低胶粒双电层的厚度，降低溶胶的稳定性。电解质离子所带电荷的数量也会影响溶胶的稳定性，所带电荷越多，对溶胶的影响越大。

7) 高分子化合物的使用

高分子化合物可以吸附在胶粒表面，从而产生位阻效应，避免胶粒的团聚，增加溶胶的稳定性，例如在制备溶胶时，添加聚合物聚乙二醇（PEG）的作用就是这个原理。

2. 凝胶

凝胶是一种由细小粒子聚集成三维网状结构和连续分散相介质组成的具有固体特征的胶态体系。按分散相介质不同而分为水凝胶（hydrogel）、醇凝胶（alcogel）和气凝胶（aerogel）等，而沉淀物（precipitate）是由孤立粒子聚集体组成的。

溶胶向凝胶的转变过程，可简述为：缩聚反应形成的聚合物或粒子聚集体长大为小粒子簇（cluster）逐渐相互连接成三维网状结构，最后凝胶硬化。因此可以把凝胶化过程视为两个大的粒子簇组成的一个横跨整体的簇，形成连续的固体网络。

3. 老化及干燥

凝胶形成初期网络骨架较细，需要经过一段时间的老化后才能进行干燥。干燥前的凝胶具有纳米孔隙的三维网状结构，孔隙中充满溶剂。气凝胶的制备过程中，其干燥过程就是用气体取代溶剂，而尽量保持凝胶网络结构不被破坏的过程。为了降低干燥过程中凝胶所承受的毛细管张力，避免凝胶结构破坏，必须采用无毛细管张力或低毛细管张力作用过程进行干燥。常用的干燥手段有：超临界干燥、亚临界干燥、真空冷冻干燥和常压干燥等。

1) 超临界干燥法

超临界流体一般是指用于溶解物质的超临界状态溶剂，当溶剂处于气液平衡状态时，液体密度和饱和蒸汽密度相同，气液界面消失，该消失点称为临界点（critical point, CP）。图 1-3 为物质相态和温度、压力的关系，当流体温度和压力

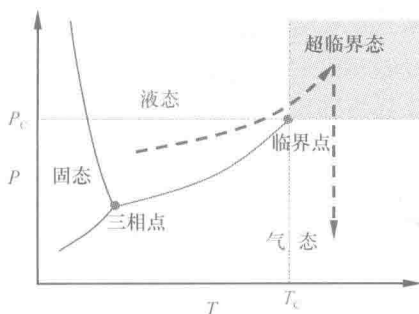


图 1-3 物质相态和温度、压力的关系