

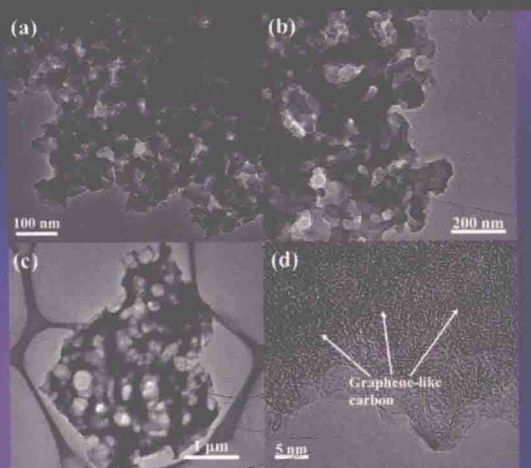
# 新型硅基气凝胶 复合材料

XINXING

GUIJIQININGJIAO

FUHE CAILIAO

◎ 刘洪丽 李洪彦 著



化学工业出版社

# 新型硅基气凝胶 复合材料

◎ 刘洪丽 李洪彦 著

XINXING

GUIJIQINING

FUHE CAILIAO



化学工业出版社

· 北京 ·

本书主要对几种硅基气凝胶材料进行了详细的介绍,具体包括溶胶-凝胶法制备硅基气凝胶材料、前驱体转化法制备硅基气凝胶复合材料、前驱体转化法制备杂化硅基气凝胶复合材料的制备方法、性能特点、影响因素,最后对硅基气凝胶复合材料的应用领域和发展前景进行了论述。

本书可供从事气凝胶材料、隔热保温材料等生产和应用的技术人员参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

新型硅基气凝胶复合材料/刘洪丽,李洪彦著. —北京:化学工业出版社,2017.12  
ISBN 978-7-122-30823-8

I. ①新… II. ①刘… ②李… III. ①硅胶-气凝胶-复合材料 IV. ①TQ427.2

中国版本图书馆CIP数据核字(2017)第257438号

---

责任编辑:赵卫娟  
责任校对:边涛

装帧设计:韩飞

---

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)  
印 装:高教社(天津)印务有限公司  
710mm×1000mm 1/16 印张10 $\frac{1}{4}$  字数191千字  
2018年1月北京第1版第1次印刷

---

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686)  
售后服务:010-64518899  
网 址: <http://www.cip.com.cn>  
凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

---

定 价:68.00元

版权所有 违者必究

# 前言

## FOREWORD

自 1931 年二氧化硅气凝胶被成功制备以来，其独特的由二氧化硅纳米颗粒堆积成的连续无规的三维纳米网状结构就受到了大量关注。随着气凝胶材料的制备科学和性能优化研究的不断深入，科学家们纷纷预言和展望，具有高孔隙率、高隔热和高透光等优异性能的气凝胶一定会成为极具应用前景的材料。Cuce 等在 *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 期刊上发表了评述文章，综述了气凝胶在建筑保温、隔热、阻燃等方面的研究进展，并展望了其在建筑领域的广阔应用前景，显示了气凝胶重要的学术及应用价值。

近年来随着纳米粒子微观设计和制备技术的不断发展，制备多孔纳米粒子成为可能。纳米气凝胶是一种性能优良的新型隔热材料，具有轻质、低热导率和高孔隙率等优点。然而传统的硅基隔热材料在高温环境长时间使用会使其内部结构遭到损坏，进而大幅降低材料的隔热效果，限制了其在高温环境中的应用。同时，传统的二氧化硅气凝胶容易吸收空气中的水分，从而破坏了气凝胶的骨架结构。这些缺点极大地限制了气凝胶的应用。因此，为了解决这些问题，研发了一类新型的具备高温热稳定性和化学稳定性的气凝胶，显示出良好的应用发展前景。

本书以硅基气凝胶为主体，详细介绍了近年来硅基气凝胶研发领域的研究进展。全书共分为 5 章，第 1 章主要介绍硅基气凝胶材料的结构与特点、制备方法和增强方法；第 2 章介绍二氧化硅增强气凝胶材料和埃洛石纤维增强二氧化硅气凝胶材料；第 3 章主要介绍聚硅氧烷陶瓷前驱体气凝胶、聚硅氮烷陶瓷前驱体气凝胶和聚硼硅氮烷陶瓷前驱体气凝胶；第 4 章主要包括含钛聚硅碳烷前驱体气凝胶、含钛聚硅氮烷前驱体气凝胶、含锆聚碳硅烷前驱体气凝胶和含锆聚硅氮烷前驱体气凝胶；第 5 章主要对硅基气凝胶的应用进展进行综述和展望。

本书由刘洪丽（12.5 万字）和李洪彦（10.5 万字）共同完成，相关研究工作得到了国家自然科学基金项目（51472175，51503141）和国家科技支撑计划项目（2014BAL03B03）等的支持。课题组研究生宋礼猛、安国庆、宣玉杰和魏宁

等在内容翻译、插图制作及文字校样等方面做了大量协助工作。本书参考了国内外众多学者的研究成果，借此机会我们一并表示感谢。

本书的顺利出版离不开化学工业出版社的大力支持，在此表示衷心感谢！  
由于作者水平有限，书中欠妥之处在所难免，恳请读者批评指正。

刘洪丽 李洪彦

2017年10月

## 第 1 章

## 绪论

1

- 1.1 硅基气凝胶材料的结构与特点 ..... 1
  - 1.1.1 气凝胶的研究现状及进展 ..... 1
  - 1.1.2 气凝胶的种类 ..... 2
  - 1.1.3 气凝胶的制备及机理 ..... 3
  - 1.1.4 有机气凝胶的形成机理 ..... 3
- 1.2 硅基气凝胶材料的制备方法 ..... 4
  - 1.2.1 溶胶-凝胶化学 ..... 6
  - 1.2.2 干燥方法 ..... 8
- 1.3 硅基气凝胶材料的增强方法 ..... 11
  - 1.3.1 气凝胶骨架增强 ..... 11
  - 1.3.2 聚合物增强二氧化硅气凝胶 ..... 18
  - 1.3.3 纤维增强二氧化硅气凝胶 ..... 24
  - 1.3.4 气凝胶材料增强的发展趋势 ..... 27

## 第 2 章

## 溶胶-凝胶法制备硅基气凝胶材料

28

- 2.1 二氧化硅气凝胶 ..... 28
- 2.2 二氧化硅基增强气凝胶材料 ..... 30
  - 2.2.1 引言 ..... 30
  - 2.2.2 具有静电吸引相界面的聚合物增强气凝胶材料的制备 ..... 31
  - 2.2.3 具有静电吸引相界面的聚合物增强气凝胶材料的性能表征 ..... 32
  - 2.2.4 具有静电吸引相界面的聚合物增强气凝胶材料的孔结构 ..... 42
  - 2.2.5 具有静电吸引相界面的聚合物增强气凝胶材料的热稳定性 ..... 47

2.3	埃洛石纤维增强二氧化硅气凝胶材料 .....	55
2.3.1	埃洛石纳米管结构特点 .....	55
2.3.2	温度对凝胶时间的影响 .....	56
2.3.3	样品收缩率测定 .....	57
2.3.4	比表面积及孔径比分析 .....	58
2.3.5	微观形貌分析 .....	59

### 第3章 前驱体转化法制备硅基气凝胶复合材料

62

3.1	概述 .....	62
3.1.1	前驱体转化法 .....	62
3.1.2	前驱体聚合物 .....	63
3.2	聚硅氧烷陶瓷前驱体气凝胶及 Si-C-O 陶瓷气凝胶 .....	65
3.2.1	制备原料 .....	65
3.2.2	制备方法 .....	65
3.2.3	交联聚硅氧烷气凝胶的形成和微观形貌 .....	66
3.2.4	交联聚硅氧烷气凝胶的比表面积和孔结构 .....	67
3.2.5	交联聚硅氧烷气凝胶的疏水性 .....	68
3.2.6	交联聚硅氧烷气凝胶的热稳定性 .....	70
3.2.7	不同温度热处理的聚硅氧烷气凝胶的红外谱图 .....	71
3.3	聚硅氮烷陶瓷前驱体气凝胶及 Si-C-N 陶瓷气凝胶 .....	72
3.3.1	引言 .....	72
3.3.2	制备方法 .....	73
3.3.3	溶剂浓度对聚硅氮烷气凝胶的表观性状和微观形貌的影响 .....	74
3.3.4	交联聚硅氮烷气凝胶的比表面积和孔结构 .....	76
3.3.5	Si-C-N 陶瓷气凝胶的吸附性能 .....	79
3.4	聚硼硅氮烷陶瓷前驱体气凝胶及 Si-B-C-N 陶瓷气凝胶 .....	81
3.4.1	引言 .....	81
3.4.2	制备方法 .....	82
3.4.3	溶剂浓度对聚硼硅氮烷陶瓷前驱体气凝胶的表观性状和微观形貌的影响 .....	83
3.4.4	聚硼硅氮烷陶瓷前驱体气凝胶的比表面积和孔结构 .....	85

3.4.5 聚硼硅氮烷陶瓷前驱体气凝胶陶瓷化转变过程 .....	86
----------------------------------	----

## 第4章 前驱体转化法制备杂化硅基气凝胶复合材料

91

4.1 概述 .....	91
4.2 含钛聚硅碳烷前驱体气凝胶与 SiC-TiO <sub>2</sub> 陶瓷气凝胶 ..	92
4.2.1 引言 .....	92
4.2.2 制备方法 .....	92
4.2.3 超临界干燥温度和压力对气凝胶孔隙性能的影响 .....	94
4.2.4 含钛聚碳硅烷气凝胶的裂解过程 .....	96
4.3 含钛聚硅氮烷前驱体气凝胶与 SiCN-TiO <sub>2</sub> 陶瓷气凝胶 .....	100
4.3.1 引言 .....	100
4.3.2 制备方法 .....	101
4.3.3 含钛聚硅氮烷气凝胶的形成过程 .....	103
4.3.4 含钛聚硅氮烷气凝胶的微观形貌 .....	104
4.3.5 含钛聚硅氮烷气凝胶的比表面积和孔结构 .....	105
4.3.6 含钛聚硅氮烷气凝胶陶瓷化转变过程 .....	106
4.4 含锆聚碳硅烷前驱体气凝胶与 SiC-ZrO <sub>2</sub> 陶瓷气凝胶 .....	109
4.4.1 引言 .....	109
4.4.2 制备方法 .....	110
4.4.3 含锆聚碳硅烷气凝胶的形成过程 .....	111
4.4.4 含锆聚碳硅烷气凝胶的微观形貌 .....	113
4.4.5 含锆聚碳硅烷气凝胶的比表面积和孔结构 .....	114
4.4.6 含锆聚碳硅烷气凝胶陶瓷化转变过程 .....	115
4.5 含锆聚硅氮烷前驱体气凝胶与 Si-C-N-ZrO <sub>2</sub> 陶瓷气凝胶 .....	118
4.5.1 引言 .....	118
4.5.2 制备方法 .....	119
4.5.3 含锆聚硅氮烷气凝胶的形成过程 .....	120
4.5.4 含锆聚硅氮烷气凝胶的微观形貌 .....	121
4.5.5 含锆聚硅氮烷气凝胶的比表面积和孔结构 .....	122



4.5.6	含铝聚硅氮烷气凝胶陶瓷化转变过程 .....	123
-------	------------------------	-----

## 第5章 硅基气凝胶复合材料的应用进展

127

5.1	硅基气凝胶在建筑保温隔热方面的应用进展 .....	127
5.1.1	二氧化硅气凝胶玻璃 .....	127
5.1.2	二氧化硅气凝胶隔热涂料 .....	129
5.1.3	二氧化硅气凝胶纤维复合材料 .....	129
5.1.4	二氧化硅气凝胶毡和气凝胶板 .....	130
5.1.5	二氧化硅气凝胶混凝土和砂浆 .....	131
5.1.6	建筑保温体系 .....	132
5.2	硅基气凝胶红外阻隔材料研究进展 .....	133
5.2.1	炭黑/二氧化硅气凝胶 .....	134
5.2.2	TiO <sub>2</sub> /二氧化硅气凝胶 .....	134
5.2.3	六钛酸钾/二氧化硅气凝胶 .....	135
5.2.4	其他红外遮光剂 .....	136
5.3	硅基气凝胶在航空航天领域的应用进展 .....	137
5.3.1	在空间探索中的应用 .....	137
5.3.2	太空高速粒子防护 .....	138
5.3.3	天体物理研究 .....	139
5.3.4	梯度密度气凝胶在空间探索中的应用 .....	139

参考文献 .....	
------------	--

141

# 第1章

## 绪论

### 1.1 硅基气凝胶材料的结构与特点

节能已经越来越受到各国政府的高度重视,并被国际社会誉为与石油、煤、天然气和电力并列的重要能源。其中,研究和应用保温隔热材料就是节能工作的主要举措之一。在近乎耗能的情况下有效阻止表面与基材内部温度的传递,在空间和总体质量受到严格限制的环境中实现热防护,对推动宇航、国防、原子能和建筑等行业的发展具有重要意义。建筑业和航空航天等领域都需要耐高温、轻质、高强、性能优良的隔热材料。面对上述生产及应用需求,传统的隔热材料已经不能满足各领域对新型隔热保温材料的更高需求,所以,对于轻质、高强、耐高温的新型绝热材料的研发和应用具有重要的社会意义和经济价值。

近年来随着纳米粒子微观设计和制备技术的不断发展,制备多孔纳米粒子成为可能。纳米气凝胶是一种性能优良的新型隔热材料,具有轻质、低热导率和高孔隙率等优点。传统的 $\text{SiO}_2$ 基隔热材料在高温环境长时间使用会使其内部结构遭到损坏,进而大幅降低材料的隔热效果,限制了其在高温环境中的应用。同时,传统的 $\text{SiO}_2$ 气凝胶容易吸收空气中的水分,从而破坏了气凝胶的骨架结构。这些缺点极大地限制了气凝胶的应用。因此,为了解决这些问题,研发一类新型的、具备高温热稳定性和化学稳定性的气凝胶,显示出良好的应用发展前景。

#### 1.1.1 气凝胶的研究现状及进展

气凝胶是由纳米粒子或高聚物分子相互聚结组成的具有三维网状结构的一类

固体纳米多孔性材料，它是由湿凝胶在保持其孔隙和空间网络结构不被破坏的基础上将其孔隙中的液体用空气取代后所得到的产物。气凝胶是目前世界上密度和热导率最小的固体材料，密度可低至  $0.0029\text{g}/\text{m}^3$ ，室温真空热导率可达到  $0.001\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。

1931年斯坦福大学的 Kistler 首次利用溶胶-凝胶法并开创性地使用超临界流体干燥技术制备出  $\text{SiO}_2$  气凝胶。1968年克劳德伯纳德里昂大学 Teichner 使用正硅酸甲酯 (TMOS) 取代 Kistler 使用的硅酸钠，该方法能够直接生成醇凝胶而不需要耗时耗力的溶剂交换步骤，从而大大缩短了气凝胶的制备周期。1986年 Russo 等使用正硅酸四乙酯 (TEOS) 为硅源成功制备了  $\text{SiO}_2$  气凝胶，并且采用了非常安全的二氧化碳超临界干燥技术。随后，许多科学家进入该研究领域，促进了气凝胶新的发展。在 20 世纪 90 年代，甲醛-间苯二酚 (RF) 气凝胶和碳气凝胶的成功制备以及表面改性常压干燥技术的出现标志着气凝胶研究进入了第二段发展时期。

进入 21 世纪后，气凝胶变得多种多样。许多新型非硅氧化物气凝胶、硫系气凝胶、梯度气凝胶 (从 20 世纪 90 年代起) 和其他气凝胶的复合材料陆续被人们研究。最近，各种新型种类的气凝胶材料大量出现，如碳纳米管 (CNT) 气凝胶、石墨烯气凝胶、碳化硅气凝胶和碳化物 (或碳氮化物) 气凝胶、纤维素气凝胶、聚氨酯气凝胶和聚酰亚胺气凝胶等。可以预想一下，以后几乎任何物质都能转变成气凝胶。种类多样的气凝胶将凭借自身特点在隔热、催化、新能源等领域引起更为广泛的关注。

### 1.1.2 气凝胶的种类

气凝胶的分类有多种方法。根据气凝胶的外观，可分为块体、粉末和膜；根据气凝胶的制备方法，可以分为四种类型，包括气凝胶 (由 Pierre 定义)、干凝胶、冻凝胶以及气凝胶相关材料；根据不同的微观结构，可分为微孔 ( $<2\text{nm}$ ) 气凝胶、中孔 ( $2\sim 50\text{nm}$ ) 气凝胶和混合多孔气凝胶。最常用的气凝胶分类方法是通过组分来区分，如图 1-1 所示。气凝胶可分为两类：单组分气凝胶和气凝胶复合材料。单组分气凝胶由氧化物气凝胶 (硅基和非二氧化硅)、有机气凝胶 (树脂基和纤维素基)、碳系气凝胶 (碳化塑料、碳纳米管与石墨烯)、硫族化物气凝胶和其他种类的气凝胶 (单元素和碳化物等)。气凝胶复合材料包括多组分气凝胶、梯度气凝胶和微/纳米气凝胶复合材料。

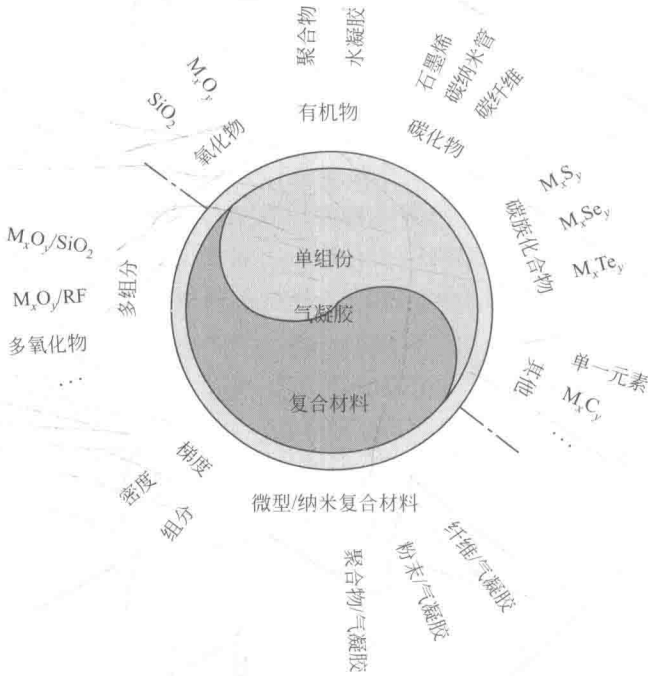


图 1-1 气凝胶的分类

### 1.1.3 气凝胶的制备及机理

溶胶-凝胶技术是湿化学法的一种新型材料制备方法。溶胶是指由直径为 1~100nm 的胶粒分散在介质中组成的均匀分散体系。凝胶是指由亚微米级的孔和微米级的聚合物链组成的相互交联的刚性的网络结构。根据 Flory 的研究,就其基质之间的连接方式,凝胶可以分为四种:①有序的层状结构;②完全无序的共价聚合物网络;③通过物理团聚形成基本上无序的聚合物网络结构;④特殊的无序结构。溶胶-凝胶法因具有可容纳不溶性组分和不沉淀组分、反应过程温和、体系分散性好、成分容易控制、工艺设备简单、可通过改变反应条件控制材料微观结构、所得材料纯度高等优点,在材料学、化学、物理学等领域的材料制备方面被国内外研究者所采用。

### 1.1.4 有机气凝胶的形成机理

有机气凝胶包括树脂基气凝胶和纤维素气凝胶。有机湿凝胶利用溶胶-凝胶技术,通过有机前驱体的聚合反应来形成完全无序的共价聚合物网络。根据反应

前驱体的不同, 所发生的聚合反应类型也不同, 聚合反应的类型主要分为两大类: 加成反应和缩聚反应。有机前驱体首先被溶解在溶剂中配制成非常稀的溶液, 然后通过调节溶液的酸碱度以及温度或者加入一些引发剂来使前驱体发生初步的聚合反应并生成基础粒子, 随着反应的不断进行, 基础粒子长大形成胶粒, 此时整个体系是以溶胶的状态存在的, 这些聚合物溶胶粒子会相互交联形成体型结构的团簇, 这些团簇之间通过不断聚集和联结, 逐渐形成了三维网络结构, 并将反应的母体溶剂封装在团簇网络和孔隙中, 随着反应过程的深入, 流动的溶剂越来越少, 最终整个体系固体化, 标志着凝胶的形成 (见图 1-2)。

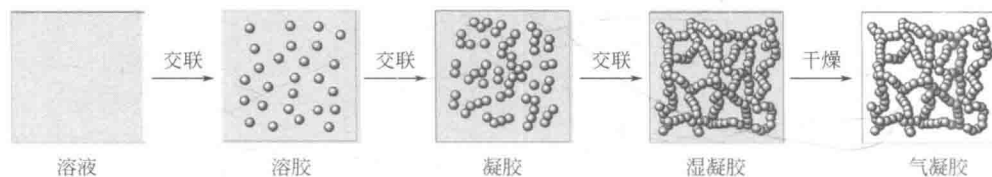
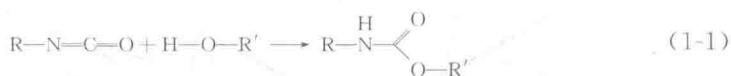
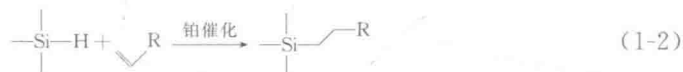


图 1-2 有机气凝胶的制备工艺过程

Pekala 等首次合成树脂基 RF 气凝胶, 利用间苯二酚和甲醛的加成反应和缩聚反应交联形成具有体型结构的团簇, 团簇交联聚集形成凝胶网络。随后, 纤维素基气凝胶和聚氨酯气凝胶利用相似溶胶-凝胶法制备而成, 它们都是基于多元醇与聚异氰酸酯间的缩聚, 导致氨酯基团  $\text{—O—CO—NH—}$  [见式 (1-1)] 的形成, 从而产生一个三维聚氨酯网络结构。



最近, Sorarù 课题组利用含有  $\text{Si—H}$  的陶瓷聚合物前驱体和含有两个乙烯基 ( $\text{C=C—}$ ) 的交联剂发生硅氢加成反应交联形成新型聚合物前驱体气凝胶。硅氢加成反应机理如式 (1-2) 所示。硅氢加成反应通常被应用在聚合物前驱体转化陶瓷领域来交联硅烷以形成陶瓷前驱体网络结构。由于聚合物前驱体种类繁多, 该反应机理进一步扩大了气凝胶的范围, 为气凝胶的制备提供了新思路。



## 1.2 硅基气凝胶材料的制备方法

干燥是指从加工物料和其他物质中排除湿分的过程, 也包括从固体中除掉有机溶剂的过程。干燥方法对气凝胶的孔结构影响最大。气凝胶干燥的目标是不破坏凝胶骨架结构以及在防止颗粒团聚的前提下将湿凝胶孔隙中的液态介质替换为气态

介质。根据干燥原理和干燥技术主要可分为常压干燥、冷冻干燥和超临界干燥三种。

### (1) 常压干燥技术

用表面张力系数较小的溶剂置换凝胶骨架中的溶剂, 或通过选择合适的制备条件, 如使用有机基团取代表面的羟基, 提高凝胶网络强度, 从而降低干燥过程中气凝胶的收缩程度。该方法的优点在于设备简单、能耗低、反应条件易控制、易规模化生产; 缺点是: 毛细管力部分被减弱, 所制备的气凝胶种类较少。

### (2) 冷冻干燥技术

冷冻干燥法是将凝胶冷冻成固体, 然后让在真空条件下使凝胶中的溶剂升华, 从而避免了气液界面的出现, 消除了相界面间的毛细管力, 使干燥对象维持体积和结构不变。常用叔丁醇作为溶剂置换凝胶中的水。此法不需要高压装置, 因而成本较低, 操作简便。同时, 在真空条件下一些易被氧化的物质也得到了保护。然而, 该方法耗时过长, 且在液体冷冻固化发生相变时, 一般都有体积变化, 孔隙中液体趋向于形成一定形状的晶体或晶粒, 因此凝胶中的网络结构难免会遭到一定程度的破坏。

### (3) 超临界干燥技术

超临界干燥是一种以精确控制的方式去除湿凝胶中液体的方法。作为液体主体的物质跨越从液相到气相的界限时, 液体会变成气体, 液体本身体积减小。液体的表面张力会对所有脆弱的凝胶结构产生拉应力, 导致其结构的破坏。为了避免这一点, 样品中的液体必须在无气液界面的条件下转化成气体。随着温度和压力的增加, 可以在超临界干燥过程中去除气液界面。这种方法从液相到气相不跨越任何相界面, 在超临界状态下, 气相和液相之间的区别不再存在。液相和气相的密度在超临界干燥的临界点相等。二氧化碳是一种适合超临界干燥的流体, 其临界点为  $31.1^{\circ}\text{C}$  和  $73.9\text{bar}$  ( $1\text{bar}=0.1\text{MPa}$ )。用高压液态二氧化碳置换凝胶中的液体, 之后液态二氧化碳被加热到超出其温度临界点, 随后逐渐将压力释放, 从而使气体逸出, 留下干燥的产物。

固-液-气平衡相图见图 1-3。

目前超临界流体干燥技术所采用的介质主要是二氧化碳。虽然氮氧化物具有和二氧化碳相似的物理特性, 但它在超临界状态是一种强氧化剂。超临界流体有很强的分子聚集行为, 这种分子聚集行为正是溶解能力的来源。超临界干燥就是利用超临界流体良好的溶解能力及其溶解能力与密度密切相关的特殊性质去除物料中的有机溶剂或水分, 保持了凝胶网络框架结构, 从而制得具有高比表面积、大孔隙率的气凝胶的方法。该方法具有以下优点: ①通过改变操作条件可以容易地把有机溶剂从固体物料中脱去; ②能够有效地溶解、抽提大分子量、高沸点的难挥发性物质; ③超临界  $\text{CO}_2$  干燥可以在温和的温度条件下进行, 故特别适用于热敏性物质。

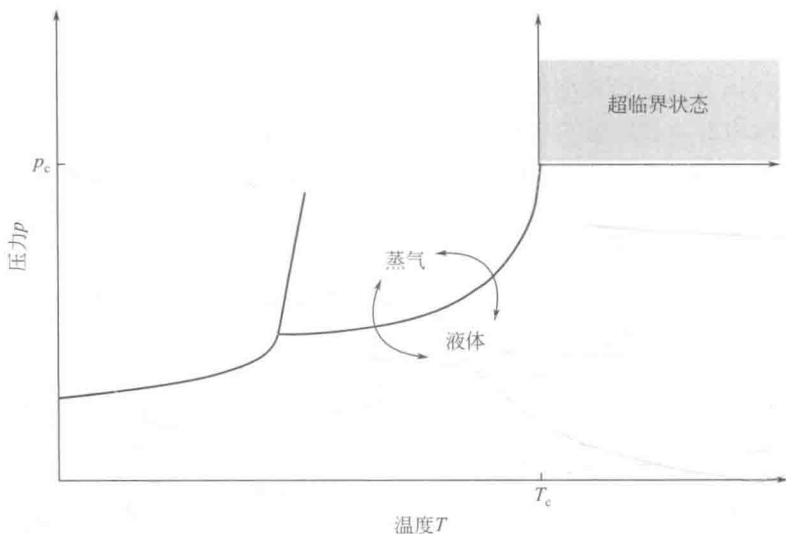


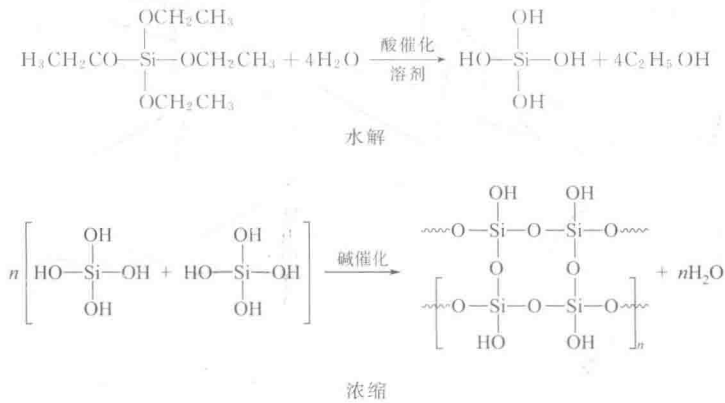
图 1-3 固-液-气平衡相图

### 1.2.1 溶胶-凝胶化学

通常，二氧化硅纳米结构固体网络的形成是二氧化硅作为前驱体分子的水解和缩合的结果，其中形成硅氧烷桥（ $\text{Si-O-Si}$ ）。这样的反应相当于有机化学中的聚合过程，有机前驱体中的碳原子之间的键会导致形成线型链或支链（交联）结构。

制造过程中形成二氧化硅气凝胶包括两个步骤：溶胶-凝胶化学法形成湿凝胶和干燥湿凝胶。在 20 世纪 30 年代早期，基斯特勒通过硅酸钠（也被称为水玻璃）缩合制造出二氧化硅湿凝胶。然而，在凝胶反应中形成的盐，需要许多漫长而艰苦的重复洗涤步骤才能除去。在接下来的几年里，泰希纳的团队通过这种方法，以四烷氧基硅烷  $[\text{Si}(\text{OR})_4]$  为硅源制备光学透明材料。这个过程的关键是使用甲醇或乙醇，因此，消除了水对醇溶剂交换的繁琐过程。以基斯特勒原先的方法，做一个最终形式的干凝胶需要大约一天的时间，而这种方法急剧减少了制备时间。目前，随着溶胶-凝胶法的进一步发展，不同的烷氧基硅烷衍生物以及不同的溶剂一起使用，有利于混合料的均化和浓度控制。虽然在质子-质子交换的（油）介质中，醇类是理想的中间溶剂，其双功能性质（极性/非极性）促进了水和有机相的混合。但是，令人惊讶的是，所选醇对孔隙结构有很大的影响，因此最终也会影响材料的性能。Siouffi 和 Soleimani 等研究者证明，所用胶溶剂和方法，随着所要制备的不同性质的气凝胶而改变。

由于溶胶-凝胶化学在过去几十年里的快速发展，如今大多数二氧化硅气凝胶的制备以硅醇盐作为前驱体。最常见的硅醇盐是正硅酸甲酯 [TMOS,  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ ] 和正硅酸乙酯 [TEOS,  $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ ]，即常见的化学式  $\text{Si}(\text{OR})_4$ ，这也导致了气凝胶被称为“硅”。很多其他的醇盐，含有与硅有关的各种各样的有机官能团，可以用来给凝胶定义不同的属性。它们有一个通用的公式  $\text{R}'_X\text{Si}(\text{OR})_{4-X}$  ( $1 \leq X \leq 3$ )，是单、双和三官能团有机硅烷，这导致了气凝胶被称为“有机倍半硅氧烷”。其他常见的有机硅前驱体的化学公式为  $(\text{OR})_3\text{SiR}'\text{Si}(\text{OR})_3$ ，其中  $\text{R}'$  是一个烷基，两硅元素之间的芳基或烯基桥组导致了此产品被称为“桥接的有机倍半硅氧烷”。醇盐基溶胶-凝胶合成法避免不良盐副产品的形成，同时能够在更大程度上控制最终的产品。以正硅酸乙酯为原料合成硅凝胶的化学方程式如下：



上述反应通常在甲醇或乙醇中进行。气凝胶的最终密度取决于溶剂中的烷基硅单体的浓度。

从液体到固体阶段的重大变化被称为溶胶-凝胶转变。当溶胶到达凝胶点时，往往假设在水解和缩合反应中，硅醇盐完全反应。在这个反应中，最初形成主要颗粒，然后它们聚集成为二次粒子，最后连接成为珍珠项链的形貌。图 1-4 显示了多孔二氧化硅的三维网络结构，它由一级和二级二氧化硅粒子构成。

在室温下，溶胶-凝胶反应的动力学是缓慢的，往往需要几天才能完成。为此，需要将酸或碱催化剂添加到系统中。在微观结构中，使用的催化剂的量和类型，对于最终气凝胶产品的物理和光学性质起着关键作用。酸催化剂可以是任何质子酸，例如 HCl。碱性催化通常使用氨或者氟化铵缓冲氨。

二氧化硅气凝胶组成的高度开放的结构中，二氧化硅的二级粒子相互连接，只有少数的硅氧烷键，因而天然气凝胶的结构太过脆弱，需经处理。通过对三维网状结构进行老化，可以强化次级粒子间的硅氧键，扩大固相骨架间的



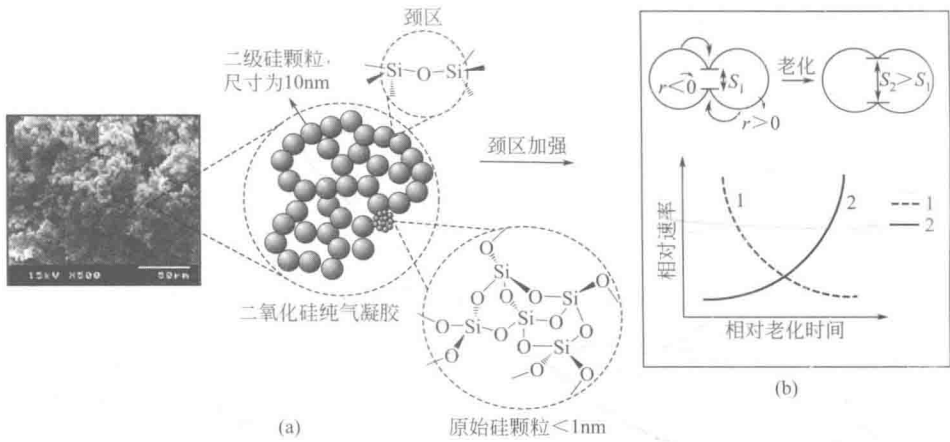


图 1-4 典型的二氧化硅气凝胶扫描电镜图像及初级和二级二氧化硅粒子的示意图 (a) 和二级二氧化硅颗粒的生长机理和相对老化率作为时间函数的两种机制 (1, 2) (b)

连接点。老化过程虽然操作简单，但耗时较长。常用碱催化凝胶的老化程序，涉及在酒精/水混合物中浸泡凝胶，在 pH 值为 8~9 (氨) 时，原溶胶的比例相等。这已被证明，在水中进行简单的湿凝胶的热老化，是在干燥前降低凝胶微孔的关键因素。

### 1.2.2 干燥方法

关键是二氧化硅气凝胶合成工艺的干燥步骤。这时凝胶内的液体被除去，只留下二氧化硅网络。常用的三条主要干燥途径：①冻干，升华孔隙中的溶剂需要穿过液-固平衡曲线，然后是固-气平衡曲线；②蒸发，这意味着溶剂的液-气平衡曲线的交叉；③超临界流体干燥 (SFD)，在超临界条件下，不穿过溶剂的平衡曲线。一般来说，在冷冻干燥技术条件下，孔隙内的溶剂在真空状态下冷冻升华。用这种方式获得的材料称为“冻凝胶”。然而，由于在孔隙内的溶剂结晶，这个过程会导致破裂，甚至连粉末状的二氧化硅产品都具有非常大的孔。但这个问题可以通过使用具有低膨胀系数和高升华压力的溶剂来解决，并可在液氮冷却率超过 10K/s 条件下快速冷冻。

毛细管压力  $p_c$  (Pa) 在蒸发干燥过程中上升，导致凝胶的收缩。这种压力可以通过式 (1-3) 计算，

$$p_c = \frac{-\gamma_{lv}}{(\gamma_p - \delta)} \quad (1-3)$$