

# SiO<sub>2</sub> 气凝胶常压干燥工艺与隔热应用进展

陈晓红<sup>1</sup> 胡子君<sup>2</sup> 宋怀河<sup>1</sup> 王非<sup>1</sup>

(1 北京化工大学, 化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029)

(2 航天材料及工艺研究所先进功能复合材料技术国防科技重点实验室, 北京 100076)

**文 摘** 综述了 SiO<sub>2</sub> 气凝胶常压制备技术及其复合隔热材料的最新研究进展。着重介绍了提高凝胶网络基架强度、添加干燥控制化学添加剂、表面改性、降低毛细管力等几种 SiO<sub>2</sub> 气凝胶常压干燥工艺, 并回顾了几种 SiO<sub>2</sub> 气凝胶复合隔热材料的应用现状。

**关键词** SiO<sub>2</sub> 气凝胶, 常压干燥, 隔热材料

## Progress of Preparation of Silica Aerogel at Ambient Pressure Drying and Its Application in Thermal Insulation

Chen Xiaohong<sup>1</sup> Hu Zijun<sup>2</sup> Song Huaihe<sup>1</sup> Wang Fei<sup>1</sup>

(1 State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

(2 National Key Laboratory of Advanced Functional Composite Materials, Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

**Abstract** In this article, the progress of the drying technology at ambient pressure of silica aerogels and of the application of silica aerogel composite as the insulating material were reviewed. Several drying processes of silica aerogel such as improving the strength of gel network framework, adding chemical additives, surface modification, reducing the capillary force and so on are summarized. In addition, the application of silica aerogels composites have been introduced as well.

**Key words** Silica aerogels, Ambient pressure drying, Thermal insulation

### 0 引言

气凝胶是从溶胶-凝胶工艺衍生出来的非晶固态材料,其多孔率可达 80% - 99.8%,其孔洞尺寸和胶体颗粒尺寸分别在 1 100 nm 和 2-60 nm,比表面积可到 1 000 m<sup>2</sup>/g 以上,密度为 3 kg/m<sup>3</sup>,是典型的纳米材料。气凝胶的纳米多孔结构及纳米微粒网络使气凝胶材料在宏观上呈现出纳米材料所特有的界面效应和小尺寸效应,因此它的力学、声学、热学、光学、电学特性都明显的不同于普通固态材料,是一种具有许多奇异性质和广泛应用的轻质纳米多孔性材料<sup>[1-4]</sup>。目前, SiO<sub>2</sub> 气凝胶的制备一般选用金属醇盐作为原料,利用溶胶-凝胶法在溶液内形成无序、枝状、连续网络结构的胶质颗粒,并采用超临界干燥工艺去除凝胶内剩余的溶液而不改变凝胶的结构,由此

得到多孔、无序、具有纳米量级连续网络结构的低密度非晶固态材料。而 SiO<sub>2</sub> 气凝胶采用超临界干燥技术的制备方法,由于超临界干燥需要在高温高压或高压下进行(乙醇,临界温度 243.0℃,临界压力 6.3 MPa;二氧化碳,临界温度 31.1℃,临界压力 7.29 MPa),对干燥容器的要求很高,难以进行连续性及规模化生产,大幅度增加了气凝胶的成本,同时操作也存在很大的危险性,欧洲曾发生气凝胶干燥高压装置爆炸的悲剧。因此,采用成本较低的常压干燥工艺对气凝胶降低制备成本、走向工业化生产具有重要意义。本文主要介绍提高凝胶网络基架强度、添加干燥控制化学添加剂、表面改性、降低毛细管力等几种 SiO<sub>2</sub> 气凝胶常压干燥工艺,并对 SiO<sub>2</sub> 气凝胶复合隔热材料的应用现状进行概述。

收稿日期:2010-03-19

基金项目:国家 973 课题资助(6135302.2.1)

作者简介:陈晓红,1969 出生,教授,主要从事纳米材料方面的研究。E-mail:chenxh@mail.buct.edu.cn

## 1 SiO<sub>2</sub> 的常压干燥工艺

要实现气凝胶的常压制备可以通过以下几种措施来实现:增加凝胶网络的骨架强度、减少凝胶干燥时受到的毛细管力、增大凝胶的孔洞并使之均匀、防止凝胶干燥过程中的凝胶骨架相邻羟基的不可逆缩聚而引起的收缩<sup>[5]</sup>。针对这些方面,目前国内外对各种不同的常压干燥技术都进行了大量的研究,并在此基础上产生了多种常压干燥工艺过程。

### 1.1 提高凝胶网络骨架强度

在凝胶的干燥过程中,当凝胶的弹性模量足以抵抗网络中液体的毛细管力时,凝胶就不会出现坍塌或大量收缩,就能够在常压干燥条件下制备出质量较高的 SiO<sub>2</sub> 气凝胶。凝胶的网络骨架强度可通过调节原料配比以及筛选醇凝胶的形成条件来改善。优化原料的配比和制备工艺,能够改善凝胶网络骨架结构,提高网络骨架强度,增加骨架的柔韧性。一般而言,由酸催化得到的凝胶韧性较好,强度较低;由碱催化得到的气凝胶强度较大。仅仅改变原料组分配比来提高网络骨架的强度是不够的,仍然需要进行骨架增强,一般是通过陈化来实现的。

M-A Einarsrud 等人<sup>[6-10]</sup>对采用陈化方法来实现常压干燥制备气凝胶,即采用正硅酸乙酯、正硅酸甲酯为硅源,对其在水中和母液中陈化对凝胶强度和性质的影响作了大量的研究。结果表明通过在凝胶母液和水溶液中陈化来提高强度,不足以抵制干燥过程中的收缩,也就不能够得到气凝胶。凝胶在 TEOS 溶液中老化,能够进一步提高力学性能。对采用 TEOS 为原料,通过两步法制备凝胶,首先将凝胶放入 20vol% 水的乙醇溶液中 60℃ 下陈化 1 d。然后,放在单体 TEOS 溶液中陈化 40 h,凝胶的压缩模量和屈服强度比陈化前提高了 10 倍以上。陈化以后,再通过溶剂交换,在低表面张力的正庚烷中干燥,可以基本消除干燥时的收缩,得到密度为 200 kg/m<sup>3</sup> 的气凝胶<sup>[9]</sup>。

M-A Einarsrud 等对从无机硅源水玻璃和硅溶胶得到的凝胶进行骨架增强也进行了研究<sup>[10]</sup>。将由水玻璃或硅溶胶得到的水凝胶放入 20vol% 水的乙醇溶液中 60℃ 下陈化 1 d。然后放在 TEOS 溶液中陈化一段时间后,在 50℃ 下,1 d 内用乙醇交换 4 次,然后又在 50℃ 下用正庚烷洗涤 4 次。最后分别在 90、120、150℃ 下,各干燥 1 d 得到气凝胶。通过 27 h 在 TEOS 中的陈化,凝胶的剪切模量增加了 10 倍,由水玻璃为原料最终得到了密度为 220 kg/m<sup>3</sup> 的气凝胶。

同济大学的陈龙武等人<sup>[11]</sup>采用国产 J-25 型硅溶胶为原料制备凝胶,将得到的凝胶在 60℃ 下用乙醇浸泡 24 h,再以 TEOS 的乙醇溶液 70℃ 下浸泡 48

h,再将所得到的凝胶在 70℃ 下恒温干燥 72 h,最终可以得到密度为 212 kg/m<sup>3</sup> 的气凝胶。

采用骨架增强方法能够减少凝胶的干燥收缩,但是得到的气凝胶密度比较大。

### 1.2 添加干燥控制化学添加剂(DCCA)

干燥控制化学添加剂(Drying Control Chemical Additives,简称 DCCA)可以控制水解缩聚速率和孔径分布,减小孔中液体的蒸汽压和干燥应力。它能够促使醇凝胶的网络孔道均匀,产生比较均匀的凝胶孔结构,从而避免凝胶在干燥过程中由于应力不均匀而引起的收缩和破碎。人们已经对常用的 DCCA 甲酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、丙三醇和草酸等对凝胶结构的影响进行了大量的研究<sup>[12]</sup>。一般而言,碱性的 DCCA 得到均匀的大孔,酸性的 DCCA 得到均匀的小孔<sup>[13]</sup>。

Christelle Alie 等人<sup>[14]</sup>以 TEOS 为硅源、氨水作为催化剂,通过在溶胶中加入 3(2-氨基乙基氨)丙基三甲氧基硅烷(EDAS)等添加剂制备的凝胶,在 60℃ 下放置 7 d 以后,在低压下干燥,最终能得到的密度小于 240 kg/m<sup>3</sup> 气凝胶。

### 1.3 表面改性

对气凝胶进行表面改性,由疏水的有机基团代替凝胶表面的羟基,形成疏水 SiO<sub>2</sub> 气凝胶,从而减小具有高表面张力的水在干燥过程中对其孔道结构的影响。通常, SiO<sub>2</sub> 表面改性有两种途径:(1)表面后处理法,经溶胶-凝胶过程制备的 SiO<sub>2</sub> 凝胶表面有大量的羟基,可利用表面羟基的反应活性加入能与凝胶表面硅羟基发生化学反应的化合物,消除表面羟基,并连接上疏水基团,干燥后得到疏水 SiO<sub>2</sub> 干凝胶;(2)原位合成法<sup>[15]</sup>,在硅醇盐的溶胶-凝胶体系加入含几疏水基团的硅醇盐,经过溶胶-凝胶过程直接形成疏水改性的 SiO<sub>2</sub> 气凝胶,干燥后得到 SiO<sub>2</sub> 干凝胶。

#### 1.3.1 表面后处理法

SiO<sub>2</sub> 气凝胶表面的硅羟基可与带反应基团的甲基硅烷,如三甲基氯硅烷(TMCS)、二甲基二氯硅烷和甲基三乙氧基硅烷等反应,在凝胶表面接上甲基,由于羟基被硅甲基取代, SiO<sub>2</sub> 凝胶由亲水变成疏水,经干燥得到疏水 SiO<sub>2</sub> 气凝胶。Lawrence 等<sup>[16]</sup>采用甲基卤硅烷,如三甲基氯硅烷、二甲基二氯硅烷等疏水改性剂改性 SiO<sub>2</sub> 凝胶,制备了疏水 SiO<sub>2</sub> 气凝胶,与水的接触角达 124°。

Thomas 等人<sup>[17]</sup>以正硅酸甲酯为硅源和 3,3,3-三氟丙基甲氧基硅烷 CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 为改性剂,通过二氧化碳超临界干燥制备了密度为 400-700 kg/m<sup>3</sup>,比表面积为 600-1 000 m<sup>2</sup>/g 的疏水 SiO<sub>2</sub> 气凝胶,其吸水率小于 2.5wt%,达到疏水气凝胶的疏水

标准。

Rao 和 Kulkarni 等<sup>[18-20]</sup>以正硅酸乙酯、正硅酸甲酯和水玻璃为硅源,分别采用三羟甲基甲胺、三甲基氯硅烷、六甲基二硅氧烷和六甲基二硅氮烷等疏水表面改性剂,对亲水凝胶进行疏水改性,并结合超临界干燥制备了疏水 SiO<sub>2</sub> 气凝胶。当以正硅酸乙酯为硅源,三甲基氯硅烷为疏水改性剂时,疏水 SiO<sub>2</sub> 气凝胶的密度为 430 kg/m<sup>3</sup>,比表面积为 970 m<sup>2</sup>/g;当以正硅酸甲酯为硅源,三甲基氯硅烷为疏水改性剂时,疏水 SiO<sub>2</sub> 气凝胶的密度为 310 kg/m<sup>3</sup>,比表面积为 677 m<sup>2</sup>/g;而以水玻璃为硅源,六甲基二硅氮烷疏水改性剂时,疏水 SiO<sub>2</sub> 气凝胶的密度为 315 kg/m<sup>3</sup>,比表面积为 740 m<sup>2</sup>/g。

Yokogawa 等人<sup>[21]</sup>以正硅酸甲酯为硅源,六甲基二硅氮烷为改性剂,通过超临界干燥制备了密度为 40-70 kg/m<sup>3</sup>的疏水 SiO<sub>2</sub> 气凝胶。Wang 等人<sup>[22]</sup>以聚二乙氧基硅氧烷为硅源制备凝胶,以三甲基氯硅烷和六甲基二硅氧烷为疏水改性剂,通过超临界干燥制备疏水 SiO<sub>2</sub> 气凝胶,气凝胶的比表面积为 450-700 m<sup>2</sup>/g。

C. Lee<sup>[23]</sup>采用正硅酸甲酯或正硅酸乙酯为硅源,通过二步法制备了亲水凝胶,并通过二氧化碳的超临界干燥制备了亲水 SiO<sub>2</sub> 气凝胶,并在 240℃ 下用甲醇蒸汽与硅羟基反应进行疏水改性得到密度为 34 kg/m<sup>3</sup>的疏水 SiO<sub>2</sub> 气凝胶,见图 1<sup>[24]</sup>。

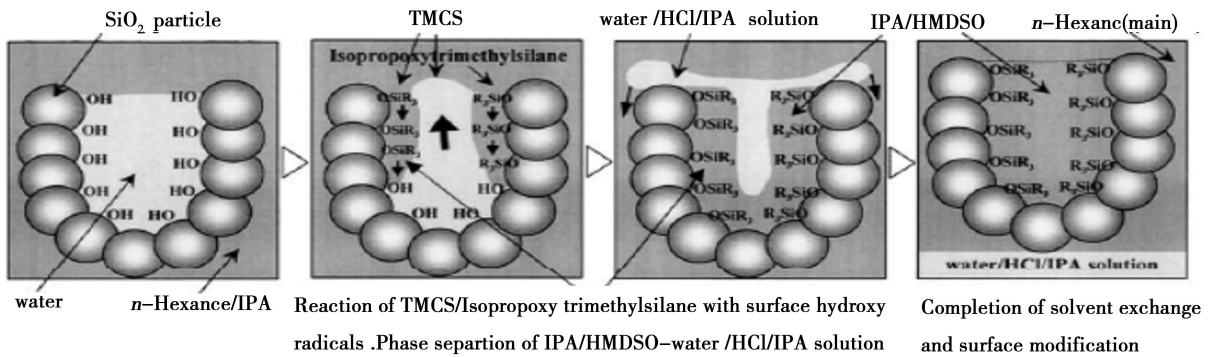


图 1 用 TMCS 溶液对 SiO<sub>2</sub> 凝胶溶剂置换/表面改性机制

Fig. 1 Solvent exchange/surface modification mechanism of silica wet gels in IPA/TMCS/n-Hexane solution

赵大方等人<sup>[25]</sup>以硅溶胶为原料,通过三甲基氯硅烷/六甲基二硅氧烷(TMCS/HMDSO)混合液对制得的水凝胶直接进行表面改性,用乙醇洗涤以后,在常压条件下干燥后得到疏水的 SiO<sub>2</sub> 气凝胶。采用三甲基氯硅烷/六甲基二硅氧烷的混合液,为了利用 HMDSO 溶于 TMCS 而不溶于水的特性,使得水和改性后有机相中的凝胶能够很容易地实现相分离,从而不通过溶剂交换而直接实现表面改性和相分离。结果表明:当  $n(\text{HMDSO})/n(\text{H}_2\text{O})$  为 0.25,  $n(\text{TMCS})/n(\text{H}_2\text{O})$  小于 0.1 时,只能在部分孔表面形成疏水层,改性不完全;而  $n(\text{TMCS})/n(\text{H}_2\text{O})$  大于 0.1 时,就能实现水相和凝胶完全分离,最终得到疏水的气凝胶,其密度也较小,表明表面改性反应比较完全。

邓忠生等人<sup>[26]</sup>以多聚硅为硅源,通过溶胶-凝胶、二甲基二乙氧基硅烷(DMMOS)为表面修饰剂的表面修饰过程及超临界干燥过程制备出了疏水型 SiO<sub>2</sub> 气凝胶。

孙骥等人<sup>[27]</sup>以浓度为 10% 的三甲基氯硅烷溶液为表面修饰液对膜层进行表面修饰处理,得到了疏水型 SiO<sub>2</sub> 气凝胶薄膜。结果表明:该 SiO<sub>2</sub> 疏水膜能

使玻璃表面与水的接触角由 50° 提高至 125°,有明显的疏水效果,可最大限度地将 SiO<sub>2</sub> 气凝胶表面的羟基基团取代。

### 1.3.2 原位合成法

在硅醇盐的溶胶-凝胶过程中加入含疏水有机基团的化合物,该化合物可与所形成的硅凝胶表面的羟基反应形成疏水的 SiO<sub>2</sub> 凝胶,用于制备疏水 SiO<sub>2</sub> 气凝胶。

Rao<sup>[18]</sup>以正硅酸甲酯为硅源制得醇溶胶后,在溶胶中加入三羟甲基胺基甲[tris(hydroxymethyl)aminomethane],可形成疏水 SiO<sub>2</sub> 凝胶,并经超临界干燥制备了疏水 SiO<sub>2</sub> 气凝胶。Fritz 等<sup>[28]</sup>以甲基三乙氧基硅烷/Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 混合物作为溶胶-凝胶的前驱体时,在碱性条件下,经溶胶-凝胶过程得到疏水凝胶,并经超临界干燥得到了疏水 SiO<sub>2</sub> 气凝胶,其密度和比表面积分别在 50-290 kg/m<sup>3</sup> 和 550-680 m<sup>2</sup>/g。

Rao 等<sup>[29]</sup>以 TMES 和正硅酸甲酯组成的溶胶-凝胶,在碱性条件下,形成疏水 SiO<sub>2</sub> 凝胶,并经超临界干燥制得了疏水 SiO<sub>2</sub> 气凝胶,干燥过程中的体积收缩约 2%-10%,疏水 SiO<sub>2</sub> 气凝胶与水的接触角在

100°–140°, 具有较好的疏水性能。同时, Rao<sup>[30-31]</sup> 还以甲基三甲氧基硅烷 (MTMS) 和正硅酸甲酯 (TMOS) 为硅源, 经溶胶-凝胶过程和超临界干燥制备了疏水 SiO<sub>2</sub> 气凝胶, 随 MTMS/TMOS 摩尔比从 0.3 增加到 1.65, 疏水气凝胶与水的接触角达到 140°, 其密度和比表面积分别在 50–90 kg/m<sup>3</sup>、400–1 150 m<sup>2</sup>/g。采用原位法制备疏水 SiO<sub>2</sub> 气凝胶的研究在国内较少。

#### 1.4 降低毛细管力

干燥理论表明, 在凝胶的常压干燥过程中, 导致凝胶收缩的主要驱动力是毛细管力。而由 Laplace 公式可知, 毛细管力的大小与网络基架中的液体的表面张力成正比。因此采用陈化和表面改性等措施来常压制备气凝胶时, 都采用表面张力较低的溶剂来进行常压干燥, 或者在溶剂中加入一些油溶性表面活性剂来降低表面张力<sup>[8,10-11]</sup>。

Rao 等人<sup>[32-33]</sup> 分别采用甲苯、正己烷、正庚烷和二甲苯等混合溶液作为凝胶干燥溶剂, 研究了液体的表面张力对气凝胶结构的影响, 结果表明以正己烷、正庚烷作为凝胶的干燥溶剂, 可得到密度较低的气凝胶。以正庚烷和二甲苯的混合溶液作为凝胶干燥溶剂, 经常压干燥制备的 SiO<sub>2</sub> 气凝胶其密度和孔隙率分别为 51 kg/m<sup>3</sup> 和 98.38%。

#### 1.5 热处理

在适当的温度下对气凝胶进行热处理, 会产生反弹 (spring back) 现象。在热处理过程中, 由于凝胶内部气体的热膨胀和凝胶的低渗透率, 气体难以从气凝胶中逃逸出来, 因而气体压缩凝胶骨架, 从而导致了凝胶的比表面积和孔体积增加<sup>[34]</sup>。可见, 合适的热处理工艺可以减小气凝胶的收缩, 进一步降低气凝胶的密度。

Kang Shin-Kyu 等人<sup>[34]</sup> 以 TEOS 为原料, 乙醇为溶剂, 采用两步法 (催化剂分别为 HCl 和氨水) 经常压干燥和热处理工艺制备出了透明低密度气凝胶。并得到了最优的热处理工艺路线: 以 2℃/min 加热到 250℃ 并保持 2 h, 然后以 1℃/min 加热到 350℃ 并保持 2 h, 然后缓慢降至室温, 所得气凝胶的比表面积和孔体积可分别达 1 050 m<sup>2</sup>/g 和 3.2 cm<sup>3</sup>/g。

## 2 SiO<sub>2</sub> 气凝胶复合隔热材料及应用

气凝胶独特的网络结构及高孔隙率和低密度等特点导致了气凝胶本身具有很大的脆性, 并且在温度较高的环境中, 半透明的气凝胶材料很难抵抗辐射热的影响, 因此在很多领域中, 气凝胶很难作为隔热材料单独使用, 需要与其他材料复合才能达到实际的使用效果。

### 2.1 纤维复合气凝胶隔热材料

http://www.yhclgy.com 宇航材料工艺 2010 年 第 6 期

国内外许多科学工作者利用不同的纤维材料来增强气凝胶材料的韧性。同济大学的王珏等<sup>[35]</sup> 在硅气凝胶中加入玻璃纤维, 大大增加了硅气凝胶的弹性模量, 改善了其比较脆弱的力学性能; E. P. Kelly 等<sup>[36]</sup> 在硅气凝胶中加入长 1.27 cm, 直径分别为 3.2–4 μm 和 8 μm 的氧化硅、三氧化二铝和硼硅酸铝三种纤维, 结果表明, 纤维的加入能够在一定程度上抑制凝胶干燥时的收缩率, 并且提高了样品的弹性模量; G. R. Cunnington 等<sup>[37]</sup> 在气凝胶中加入纤维增强体, 并且从理论和实验两方面讨论了纤维复合气凝胶隔热材料的热辐射性质; R. Petricevic 等人<sup>[38]</sup> 利用纤维掺入碳气凝胶中, 以提高碳气凝胶制品的稳定性; 梁庆宣等<sup>[39]</sup> 创新性提出以水镁石纤维增强 SiO<sub>2</sub> 气凝胶隔热材料, 并获得具有较低热导率和较高强度的气凝胶复合材料。

### 2.2 遮光剂复合气凝胶隔热材料

由于纯 SiO<sub>2</sub> 气凝胶对波段为 2–8 μm 的红外线是几乎透过的, 因而在高温状态下, 在这一波段的热辐射能量将几乎全部通过气凝胶, 导致 SiO<sub>2</sub> 气凝胶的热导率急剧上升, 为了减小辐射热导率, 就需要在气凝胶中复合可以吸收或散射红外光的遮光剂。

S. Q. Zeng 等<sup>[40]</sup> 常温下在 SiO<sub>2</sub> 气凝胶中加入 8% 的炭黑, 能够降低大约 1/3 的能量传递。但由于炭黑在高温下很容易氧化, 只能在 300℃ 以下使用; J. Kuhn 等<sup>[41]</sup> 研究了 TiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、钛铁矿和 SiC 等不同颗粒复合 SiO<sub>2</sub> 气凝胶的辐射热, 发现适量 TiO<sub>2</sub> 和钛铁矿的加入可以在很大程度上提高气凝胶的消光系数, SiC 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对气凝胶辐射热导率的影响不大, 但是纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的加入可以大大提高 SiO<sub>2</sub> 气凝胶的力学性能。Y. G. Kwon 等<sup>[42]</sup> 在 SiO<sub>2</sub> 溶胶中添加 TiO<sub>2</sub> 粉末作为遮光剂, 并采用非超临界干燥法制备了无裂纹的气凝胶隔热材料, 试验表明其热导率在室温和 400℃ 时分别为 0.013 6 和 0.024 8 W/(m·K)。王珏等<sup>[35]</sup> 通过在 SiO<sub>2</sub> 气凝胶中添加 TiO<sub>2</sub> 粉末, 使 SiO<sub>2</sub> 气凝胶在 800 K 空气中的热导率只有 0.038 W/(m·K)。

### 2.3 气凝胶复合隔热材料的应用

为了满足隔热需求, 在实际应用中通常是气凝胶与增强体和遮光剂共同复合使用。气凝胶复合隔热材料由于具有超级隔热性能, 在航空航天、建筑、石化等重要领域都广泛使用。

在民用领域中, 瑞士和德国采用气凝胶设计的透明玻璃墙体, 是一种能够有效积累太阳能热量并防止热量散失的节能材料; 美国 Cabot 公司与 Kalwall 公司共同开发的硅气凝胶夹芯板, 透光率达到 20%, 热导率仅为 0.05 W/(m·K); 美国 Aspen 公司将气凝胶与纤维等增强体复合已经制备出柔性气凝胶隔热毡,

并且应用于管道、飞机、汽车等保温体系中。

1997年,美国宇航局将气凝胶作为隔热材料被率先应用于航天领域火星探测器中;2001年美国“旋翼飞行器的轻质隔热材料研究(LTIR)”以及“气凝胶与航天器生存能力(ARIAS)”研究计划在AATD和JTCG基金资助下开展了气凝胶的研究,并且制备了温度在350-1000℃性能优良的多孔纳米气凝胶。与传统绝热材料相比,质量更轻、体积更小、厚度更薄的纳米孔超级绝热材料可以达到与之等效甚至更好的隔热效果。飞机上的黑匣子、高温燃料电池、英国“美洲豹”战斗机、美国NASA设计的航天飞机都已将这种材料用作隔热材料,在国内也已将此类材料用于高能粒子加速器的隔热。

美国国家宇航局(NASA)Ames研究中心还开发了陶瓷纤维-气凝胶复合隔热瓦,复合后的航天飞机绝热瓦与原隔热瓦相比,热导率大幅度下降,强度大大提高,该隔热瓦对航天器的隔热性能比现有隔热瓦提高10-100倍。NASA Ames研究中心研究表明,这种新型气凝胶隔热瓦可用于未来重复使用航天器和燃料箱隔热层中<sup>[43-44]</sup>。气凝胶能有效地透过太阳光,并阻止环境温度的红外辐射,因此是一种理想的绝热透明太阳能采暖材料。在美国发射的火星探测器上,气凝胶被用作保温材料,来保证火星表面机器人的电子仪器设备的保温。

### 3 结语

SiO<sub>2</sub>气凝胶是一种具有许多奇异性质和广泛应用的轻质纳米多孔性材料。SiO<sub>2</sub>气凝胶的密度、孔径结构及其比表面积是其结构性能好坏的主要评价标准,而简单、便于操作的制备工艺可确保SiO<sub>2</sub>气凝胶的规模化生产。采用常压干燥代替超临界干燥工艺,一方面可大大降低整个工艺对设备的要求,安全性大大提升,另一方面制备成本也大为下降,因此,研究常压干燥时如何提高其结构强度、减小溶剂蒸发时毛细管力的影响,得到具有低密度和高比表面积的SiO<sub>2</sub>气凝胶便具有重要的意义。同时,为了实现SiO<sub>2</sub>气凝胶的商品化应用,解决气凝胶本身脆性大、高温环境中抗辐射性能低等问题,研究与增强体和遮光剂共同复合使用的SiO<sub>2</sub>气凝胶复合材料,可满足航空航天、建筑、石化等重要领域对隔热材料的需求。

### 参考文献

[1] Kocon L, Despetis L, Phalippou J. Ultralow density silica aerogels by alcohol supercritical drying [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1998, 225: 96-100

[2] Pajonk G M. Transparent silica aerogels [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1998, 225: 307-314

[3] Mohanan J L, Arachchige I U, Brock S L. Porous semiconductor chalcogenide aerogels [J]. *Science*, 2005, 307: 397-400

[4] Sotelo J L, Grieken R Van, Martos C. Catalytic aerogel-like materials dried at ambient pressure for liquid-phase epoxidation [J]. *Chemical Communications*, 1999(6): 549-550

[5] 张勇. 常压干燥制备SiO<sub>2</sub>气凝胶[D]. 长沙: 国防科技大学, 2004

[6] Hreid 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

[7] Einarsrud M-A. Light gels by conventional drying [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1998, 225: 1-7

[8] Einarsrud M-A, Nilsen E, Rigacci A. Strengthening of silica gels aerogels by washing and aging processes [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2001, 285: 1-7

[9] Hreid S, Nilsen E, Einarsrud M A. Properties of silica gels aged in TEOS [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1996, 204: 228-234

[10] 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: 122-128

[11] 甘礼华, 陈龙武, 张宇星. 非超临界干燥法制备SiO<sub>2</sub>气凝胶[J]. *物理化学学报*, 2003, 19(6): 504-508

[12] Adachi T, Sakka S. Sintering of silica gel derived from the alkoxysilane solution containing N,N-dimethylformamide [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1988, 100: 250-253

[13] Ulrich D L. Prospects of sol-gel processes [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1988, 100: 174-193

[14] Christelle Alie, Rene Pirard, Lecloux A J, et al. Preparation of low-density xerogels through additives to TEOS-based alcogels [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1999, 246: 216-228

[15] 陈一民. 金属/二氧化硅复合气凝胶和低成本疏水二氧化硅气凝胶的研究[D]. 长沙: 国防科技大学, 2005

[16] Lawrence H, Poco W, Fohn J. Method for producing hydrophobic aerogels [P]. US Patent, 6005012, 1999

[17] Thomas M T, Foster K G, Reynolds J G. Fluorine-induced hydrophobicity in silica aerogels [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2004, 350: 202-208

[18] Rao A V, Kulkarni M M. Preparation and characterization of hydrophobic silica aerogels [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 1998, 53: 13-18

[19] Rao A V, Kulkarni M M, Amalnerkar D P. Superhydrophobic silica aerogels based on methyltrimethoxysilane precursor [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2003, 330: 187-195

[20] Rao A V, Kulkarni D P, Seth T. Surface chemical modification of silica aerogels using various alkyl-alkoxy/chloro silanes [J]. *Applied Surface Science*, 2003, 206: 262-270

[21] Yokogawa H, Yokoyama M. Hydrophobic Silica Aerogels [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1995, 186: 23-29

- [22] Wang J, Shen J, Chen L Y. Silylation of polydiethoxysiloxane derived silica aerogels [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2000, 271: 100–105
- [23] Lee K H, Kim S Y, Yoo K P. Low-density, hydrophobic aerogels [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1995, 186: 18–22
- [24] Lee C J, Kim G S, Hyun S H. Synthesis of silica aerogels from waterglass via new modified ambient drying [J]. *Journal of Materials Science*, 2002, 37: 2237–2241
- [25] 赵大方, 陈一民, 洪晓斌, 等. 疏水 SiO<sub>2</sub> 气凝胶的低成本制备 [J]. *硅酸盐学报*, 2004, 32(5): 548–552
- [26] 邓忠生, 魏建东, 吴爱梅, 等. 疏水型 SiO<sub>2</sub> 气凝胶 [J]. *无机材料学报*, 2000, 15(2): 381–384
- [27] 孙骐, 吴广明, 周斌, 等. 疏水型 SiO<sub>2</sub> 气凝胶薄膜的制备 [J]. *功能材料*, 2002, 33(4): 430–434
- [28] Fritz S, Glaubitt W, Schubert U. Hydrophobic aerogels from Si (OMe)<sub>4</sub>/MeSi (OMe)<sub>3</sub> mixtures [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1992, 145: 85–89
- [29] Rao A V, Kulkarni M M. Hydrophobic properties of TMOS/TMES-based silica aerogels [J]. *Materials Research Bulletin*, 2002, 37: 1667–1677
- [30] Rao A V, Haranath D. Effect of methyltrimethoxysilane as a synthesis component on the hydrophobicity and some physical properties of Silica aerogels [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 1999, 30: 267–273
- [31] Rao A V, Pajonk G M. Effect of methyltrimethoxysilane as a co-precursor on the optical properties of silica aerogels [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2001, 285: 202–209
- [32] Rao A V, Nilsen E, Einarsrud M-A. Effect of precursors, methylation agents and solvents on the physicochemical properties of silica aerogels prepared by atmospheric pressure drying method [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2001, 296: 165–171
- [33] Rao A P, Rao A V. Microstructural and physical properties of the ambient pressure dried hydrophobic silica aerogels with various solvent mixtures [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2008, 354: 10–18
- [34] Kang Shinkyu, Choi Seyoung. Synthesis of low-density silica gel at ambient pressure: Effect of heat treatment [J]. *Journal of Material Science*, 2000, 35: 4971–4976
- [35] 王珏, 沈军, Fricke J. 高效隔热材料掺 TiO<sub>2</sub> 及玻璃纤维硅石气凝胶的研制 [J]. *材料研究学报*, 1995, 9(6): 568–572
- [36] Kelly E. Parmenter, Frederick Milstein. Mechanical Properties of Silica Aerogels [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1998, 223: 179–189
- [37] Cuunington G R, Lee S M. Radiative Properties of Fiber-Reinforced aerogel: theory versus Experiment [J]. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 1998, 12(1): 17–22
- [38] Petricevic R, Glora M, Fricke J. Planar Fibre Reinforced Carbon Aerogels for Application in PEM Fuel Cells [J]. *Carbon*, 2001(39): 857–867
- [39] 梁庆宣. 水镁石纤维增强 SiO<sub>2</sub> 气凝胶超级绝热材料研究 [D]. 长安大学, 2006: 5–20
- [40] Zeng S Q, Hunt A, Greif R. Theoretical Modeling of Carbon Content to Minimize Heat Transfer in Silica Aerogel [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1995, 186: 271–280
- [41] Kuhn J, Gleissner T, Arduini-Schuster M C, et al. Integration of mineral powders into SiO<sub>2</sub> aerogels [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1995, 186: 291–295
- [42] Young-Geun Kwon, Se-Young Choi. Ambient-dried silica aero-gel doped with TiO<sub>2</sub> powder for thermal insulation [J]. *J. Mater. Sci.*, 2000, 35: 60–75
- [43] 邹宁宇, 鹿成滨, 张德信. 绝热材料应用技术 [M]. 北京: 中国石化出版社, 2005
- [44] 陈烈民. 航天器结构与机构 [M]. 北京: 中国科学技术出版社, 2005: 273–283

(编辑 任涛)