

氧化锆气凝胶的制备方法研究进展

钟亮¹ 陈晓红¹ 胡子君² 宋怀河¹ 孙陈诚²

(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重点实验室,北京 100076)

文 摘 ZrO_2 气凝胶以其独特性质受到人们的广泛关注,对 ZrO_2 气凝胶的结构、性质和制备方法进行了综述,制备方法包括有机锆盐原料法(锆醇盐水解法)和无机盐原料法(滴加环氧丙烷法、无机分散溶胶-凝胶法等)。其中,滴加环氧丙烷法是制备高性能 ZrO_2 气凝胶非常有发展潜力的方法之一。

关键词 氧化锆,气凝胶,制备方法

Progressive State on Preparation Method of Zirconia Aerogels Research

Zhong Liang¹ Chen Xiaohong¹ Hu Zijun² Song Huaihe¹ Sun Chencheng²

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

(2 Science and Technology on Advanced Functional Composites Laboratory, Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

Abstract Zirconia aerogels has been paid great attention for its unique properties. This paper summarizes the structure and various preparation methods of zirconia aerogels. The preparation methods include organic salt hydrolyse method(zirconia alkoxide hydrolyse method) and inorganic salt hydrolyse method (addition of propylene oxide method,dispersed inorganic sol-gel method). The addition of propylene oxide method is one of the most potential route for the synthesis of high performance zirconia aerogels.

Key words Zirconia, Aerogels, Preparation

0 引言

气凝胶^[1-2]的孔隙率可达80%~99.8%,并且其纳米量级的微观结构可控制,因而其具有许多独特的性能,例如:比表面积大、密度低、热传导系数极低、声传播速率低等。自1931年美国斯坦福大学的Kistler^[3]通过溶胶-凝胶法制备得到了世界上第一个气凝胶以来,目前已经研制出的气凝胶有数十种,它们分为单组分气凝胶如 Al_2O_3 、 TiO_2 等^[4-5],多组分气凝胶如 Al_2O_3/SiO_2 、 TiO_2/SiO_2 、 Fe/SiO_2 、 $CaO/MgO/SiO_2$ 等,有机气凝胶如 RF、MF 以及碳气凝胶等。

ZrO_2 气凝胶不仅具有一般 ZrO_2 拥有的酸碱两性、氧化性和还原性^[6]、p-型半导体、易产生氧空穴^[7]、很高的化学和热稳定性等,而且还具有结构可控、比表面积高和密度低等特点,因此,在催化剂、催化剂载体^[8]以及高温隔热保温材料等领域都具有广泛的应用前景。自1976年,Teichner等^[9]首次制备出了 ZrO_2 气凝胶以来就引起了科学界和产业界的广泛关注,并成为当今气凝胶研究领域的热点之一。本

文就 ZrO_2 气凝胶的溶胶-凝胶制备工艺进行了综述。

1 溶胶-凝胶法过程中物质的形成及转化

ZrO_2 气凝胶是由锆盐前驱体通过一系列的水解、缩聚过程而得到的。 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 溶解于水溶液中,主要以四络合物 $[Zr_4(OH)_8 \cdot (H_2O)_{16}]^{8+}$ 形式存在,在每个四络合物中四个锆原子按正方形排列^[10-11],每个锆原子与4个OH桥基团和四个水分子成同等配位^[12]。Clearfield^[13]认为四络合物通过脱质子化作用从配位水中释放氢离子,得到了 $[Zr_4(OH)_{8+4x} \cdot (H_2O)_{(16-4x)}]^{(8-4x)+}$, $[Zr_4(OH)_{8+4x} \cdot (H_2O)_{(16-4x)}]^{(8-4x)+}$ 逐步水解形成凝胶体。 $ZrOCl_2$ 溶液中加碱得到无定型氢氧化锆胶体的分子式是: $[Zr_4(\mu-OH)_8(OH)_8(H_2O)_8] \cdot xH_2O$,其结构图1所示^[14-15],在加热处理时,凝胶体每失去两个OH⁻就带出一个水分子,因此,每8个OH⁻就可以带出4个水分子,而保持4个氧,形成 $[Zr_4O_4]^{8+}$,称为氧桥四聚物。

Zr通过氧桥结合并转变为干胶体。如果把酸性溶液转化为中性或弱碱性溶液,这时锆将以 $[Zr_4O_{8-x}]$

收稿日期:2011-09-30

作者简介:钟亮,1986年出生,硕士研究生,主要从事隔热材料方面的研究。E-mail:chenxh@mail.buct.edu.cn

$(\text{OH})_{2x} \cdot y\text{H}_2\text{O}]_n$ 聚合物沉淀析出^[16]。

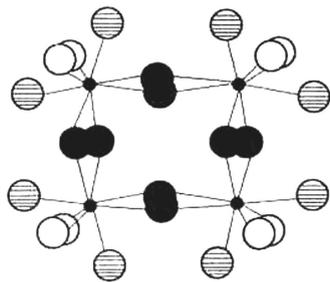


图1 ZrOCl_2 溶液中加碱得到无定型氢氧化锆胶体的结构

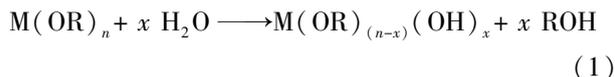
Fig. 1 Structural of amorphous zirconium hydroxide formed by addition of base to aqueous zirconyl solution

2 ZrO_2 气凝胶的制备

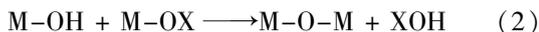
ZrO_2 沉淀或胶体的制备一般采用溶胶-凝胶法^[17], 根据锆盐前驱体的不同, ZrO_2 气凝胶的制备可分为有机锆盐原料法和无机盐原料法。

2.1 有机锆盐原料法

有机锆盐原料法得到的气凝胶具有纯度高、比表面积大、粒径分散均匀等优点。前驱体有机锆盐, 如 $\text{Zr}(\text{OBu})_4$ 或 $\text{Zr}(\text{OPr})_4$ 发生的反应主要包括: 水解反应和缩聚反应^[18-19]。水解反应可表示如下:



水解反应通常是在非水溶液通过加水和酸或碱作为催化剂进行的。水解得到的中间产物进一步进行缩聚反应形成 $\text{M}-\text{O}-\text{M}$:



式中, X 为 H 或 R, 水解反应和缩聚反应最后得到的是无序、连续凝胶网络骨架结构的醇凝胶。再经过陈化、超临界干燥等处理, 即可得到 ZrO_2 气凝胶。

Dong Jin Suh 等^[20] 以 $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 作为锆源, 以丙醇为溶剂, 将含有一定量催化剂硝酸, 去离子水和丙醇的混合溶液加入到上述溶液中, 搅拌, 老化, 并进行超临界 CO_2 干燥, 得到了具有高比表面积的气凝胶。超临界干燥之后比表面积为 $272 \text{ m}^2/\text{g}$, 773 K 煅烧 2 h 后仍有 $92 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

有机锆盐的溶胶-凝胶过程复杂且难以控制^[20], 极易形成沉淀, 主要因为有机锆盐活性很高, 且对溶胶-凝胶过程中的各种条件要求如催化剂的种类、浓度, 水的含量, 前驱体的浓度, 老化条件, 超临界干燥的温度和种类^[21-23] 等十分苛刻。与其他溶胶-凝胶过程相比, ZrO_2 气凝胶的凝胶速率主要取决于温度。一般随着温度的上升, 凝胶速率明显加快, 凝胶时间变短。为了防止有机锆盐水解和缩聚反应过快而产生沉淀, 必须对醇盐的水解活性控制。通过控制反应条件或分子改性来调节醇盐的水解缩聚活性是控制

产物结构的根本方法^[24], 常采用的方法有:

(1) 通过选择不同的溶剂来调节醇盐的缔合度, 从而达到对醇盐反应活性的调节;

(2) 通过酸调节醇盐水解的活性, 一方面金属醇盐水解时, 根据酸的浓度, $\text{M}-\text{OH}$ 可以不同程度的被质子化而降低了缩聚反应速率, 另一方面, 有机酸羧基上的氧可以与金属离子配位或螯合;

(3) 通过配体调节醇盐的水解活性, 引入强螯合性配体与金属中心发生络合可扩张其配位, 这样可减小缩聚表现官能度和水解能力, 从而达到对金属醇盐的分子改性, 常用的配体有酮及其衍生物、多羟基配体、有机羧酸等;

(4) 控制水量, 对于高活性的醇盐, 即使加入极少量的水分, 也会因其局部浓度过高而析出沉淀, 因此均匀、缓慢地加入水是关键。

A. David 等^[25] 讨论了添加不同量的 HNO_3 对凝胶时间和比表面积的影响。 HNO_3 添加量增多, 凝胶时间变长, 没有或者不足量的酸添加时, 会立即形成沉淀, 且沉淀没有理想的孔径结构和比表面积。制得的气凝胶比表面积随 HNO_3 量的增加, 呈现出先增大后减小的趋势。当 H_2O 和锆盐摩尔比为 4 时, 最大的比表面积值 ($111 \text{ m}^2/\text{g}$) 出现在添加 HNO_3 量为 2.05 mL 。

Bedilo 等^[26] 利用有机锆盐原料法并结合超临界乙醇干燥得到了性能优良的粉体。超临界干燥后的比表面积高达 $565 \text{ m}^2/\text{g}$, 500°C 煅烧 2 h 后其比表面积仍有 $100 \text{ m}^2/\text{g}$, 并且讨论了酸添加量、水含量、前驱物浓度、凝胶时间和 CO_2 超临界温度等因素对溶胶-凝胶法制备气凝胶的影响。添加酸的含量, 会延长凝胶时间, 添加足够量的时候, 缩聚反应会被完全抑制, 无法形成凝胶体。水的含量越多, 越容易形成沉淀, 为了防止产生沉淀, 需要的酸量就越多。前驱物浓度越高, 羟桥作用越多, 气凝胶密度越大, 孔径越小。醇盐溶胶-凝胶法由于存在金属醇盐在醇中溶解度小, 反应活性大, 易生成沉淀^[24], 同时存在有机原料价格昂贵且易燃有毒、制备工艺难以控制等诸多不利因素, 极大地制约着有机锆盐法的大规模生产和应用。

2.2 无机锆盐原料法

相对于有机金属醇盐水解制备 ZrO_2 凝胶, 以无机盐为原料具有原料低廉、过程简单易控、易于实现工业生产等特点, 具有更高的经济价值和开发潜力。

常见的以无机盐为原料的制备方法有: 电解法、沉淀法、醇水加热法、滴加环氧丙烷法等。作为前驱体的金属无机盐在水溶液中发生的反应也主要包括水解反应和缩聚反应, 水解过程^[27] 可以用如下反应方程式表示:



水解产物以水络合物、羟基络合物和氧络合物的混合物形式存在。水解产物通过羟桥作用或氧桥作用进一步发生缩合反应,形成—M—OH—M—羟桥或—M—O—M—氧桥,而后再发生缩合作用及聚合作用,形成网络聚合。

2.2.1 电解法

电解法就是通过电解的方式制备 ZrO_2 基湿凝胶,并且通过超临界 CO_2 干燥制得气凝胶的方法。在电解过程中,溶液中的 OH^- 浓度逐渐增大, Zr^{4+} 与 OH^- 配位形成 $[Zr_3(OH)_6Cl_3]^{3+}$ 、 $[Zr_4(OH)_8]^{8+}$ 等基团,这些基团再通过进一步的缩聚反应,得到湿凝胶。

赵忠强等^[28]以 $ZrOCl_2$ 为原料,通过电解结合溶胶-凝胶法制备了 ZrO_2 基凝胶,进一步通过超临界 CO_2 干燥得到了高比表面积的透明块体气凝胶,平均孔径为 9.7 nm,比表面积约为 $640\text{ m}^2/\text{g}$,热导率介于 0.065 和 $0.069\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 之间, 500°C 煅烧后的热导率为 $0.150\sim 0.215\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,比表面积为 $126.9\text{ m}^2/\text{g}$ 。

电解法反应过程缓和,有利于形成高比表面积的气凝胶,而且是一种环境友好的方法,反应过程中产生的副产物可以回收利用,适合大规模的生产应用。

2.2.2 沉淀法

沉淀法就是通过调节无机前驱体溶液的 pH 至碱性,使之直接形成胶状沉淀物,再经过陈化、抽滤、置换、超临界干燥等处理,即可得到气凝胶。

梁丽萍等^[29]以硝酸氧锆为原料也采用溶胶-沉淀法结合超临界 CO_2 流体干燥制出了颗粒近似球形,粒径为 $3\sim 25\text{ nm}$,比表面积为 $279.6\sim 59.4\text{ m}^2/\text{g}$,包括介孔、大孔以及可忽略的微孔结构的 ZrO_2 气凝胶粉体。同时还比较了超临界 CO_2 和乙醇两种干燥方式的不同:(1)气凝胶原粉的结晶状态不同超临界

CO_2 流体干燥制备的 ZrO_2 原粉为无定型,而超临界乙醇干燥所得的粉体已经初步显示四方 ZrO_2 的特征;(2)超临界 CO_2 干燥得到的气凝胶比超临界乙醇干燥得到的在乙醇中的分散性更好。

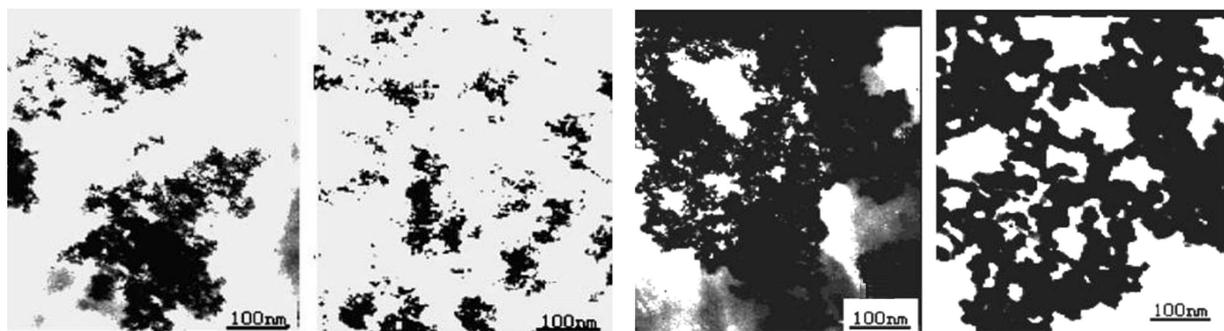
沉淀法工艺简单,原料成本低廉,易于实现,但是沉淀物在干燥过程中容易发生团聚现象,制得的气凝胶比表面积较低,而且重复性较差。

2.2.3 醇水加热法

醇-水加热法就是将无机前驱体溶解于一定比例醇水混合物,加热至一定温度使之形成胶体,再经过老化、置换、超临界干燥等处理即可得到气凝胶,其基本原理是^[30]:无机盐的醇水溶液在加热时,溶液的介电常数和溶解度会显著下降,从而使得溶液变为过饱和状态而形成胶体,同时无机盐在醇水混合溶液中也会部分发生水解反应。

武志刚等^[31]以硝酸氧锆为原料,溶解在醇-水溶液中,随后在水浴中加热至 80°C ,回流保温,直到形成白色凝胶(约 1 h),然后在室温下的母液中老化 2 h,再经超临界乙醇干燥,得到的 ZrO_2 气凝胶的比表面积高达 $675.6\text{ m}^2/\text{g}$,颗粒平均粒径为 2 nm,在 500°C 煅烧后,比表面积为 $421.8\text{ m}^2/\text{g}$,它们的微观结构见图 2,可以看出随着煅烧温度的升高,颗粒粒径变大,而比表面积迅速下降。原因可能是焙烧温度升高气凝胶原有的孔结构部分塌陷,导致孔径变小,比表面积下降。

白利红^[32]以硝酸氧锆 $[ZrO(NO_3)\cdot 2H_2O]$ 为起始原料,采用醇-水溶液加热法结合超临界流体干燥制备了 ZrO_2 气凝胶,醇-水比例、锆盐浓度、陈化时间等制备条件对 ZrO_2 气凝胶结构、结构有较大的影响;制得的 ZrO_2 气凝胶的比表面积可达 $668.2\text{ m}^2/\text{g}$ 。



(a) 原始颗粒 (b) 500°C (c) 700°C (d) 1000°C

图2 ZrO_2 气凝胶原始颗粒和在空气中不同温度煅烧后的 TEM 照片

Fig.2 TEM of ZrO_2 aerogel primary powder and after calcinations in air at various temperature: primary powder and different temperature

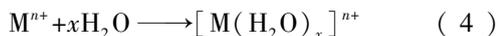
醇-水加热法制得的气凝胶比表面积高,颗粒细小,颗粒均匀,分散性好,且 ZrO_2 气凝胶的结构受醇-水比例、锆盐浓度、陈化时间等因素的影响较大。

2.2.4 滴加环氧丙烷法

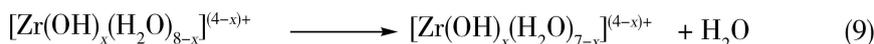
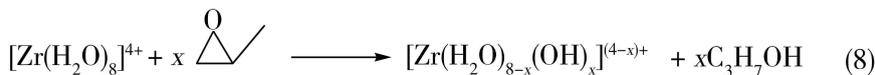
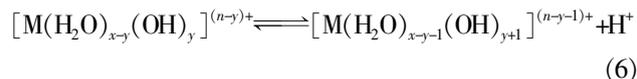
2001年,Gash等^[33]人发现了滴加氧化物法(EP method),采用无机金属盐溶液作为前驱体,有机环氧

化物作为凝胶促进剂,结合超临界流体干燥工艺,一步反应制备了多种气凝胶材料。该法报道后,很快便成功制备出了多种之前难以制备的气凝胶材料如 Cr_2O_3 ^[33]、 Fe_2O_3 ^[34-35]、 Al_2O_3 ^[36] 等等。金属离子在溶液中溶剂化形成 $[M(H_2O)_m]^{n+}$,为保持其配位数具有强烈释放质子的趋势,有机环氧丙烷在上述的质子作用

下进行不可逆的开环反应,同时 $[M(H_2O)_m]^{n+}$ 进行一系列的水解、缩聚反应,即可以形成金属氧化物的凝胶。整个过程中的反应可以表示如下^[37]:



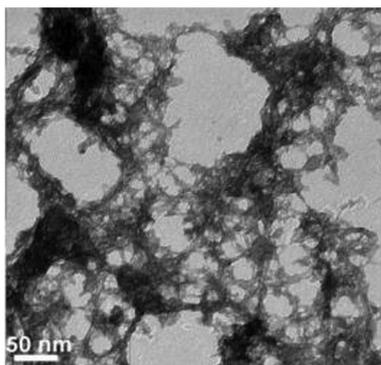
式中, M^{n+} 代表金属离子, x 代表金属水合离子的配位数。金属水合离子在溶液中会发生如下的多级电离平衡,释放出氢离子:



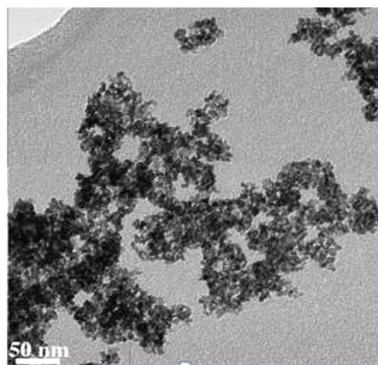
Chervin 等^[38]以 $ZrCl_4$ 和 $YCl_3 \cdot 6H_2O$ 为原料,环氧丙烷为凝胶促进剂,去离子水为溶剂,结合超临界 CO_2 干燥,制备出了比表面积为 $409 \text{ m}^2/\text{g}$, 550°C 煅烧后为 $159 \text{ m}^2/\text{g}$, 离子电导率约为 0.13 S/m 的气凝胶。图 3 是未热处理和 550°C 煅烧处理的 YSZ 气凝胶的 TEM 照片。

550°C 煅烧处理的气凝胶其微观结构为大颗粒堆积结构,与未经热处理的纤细的纳米线骨骼网络结构相比,孔体积明显变小。

谢玉群^[29]用二氯氧锆水溶液与环氧氯丙烷在



(a) 未热处理



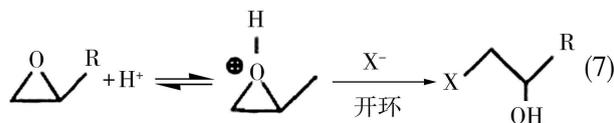
(b) 550°C 煅烧处理

图 3 未热处理和 550°C 煅烧处理的 YSZ 气凝胶的 TEM

Fig. 3 Bright field TEM micrographs of a YSZ aerogel as-prepared and calcined at 550°C

滴加环氧丙烷法原料易得、成本低廉、工艺简单、反应快速,产物的微结构与性能易于控制,制备范围广,对制备新型气凝胶以及复合金属气凝胶具有重大的研究意义。凝胶促进剂除了环氧丙烷外,也可用 1,2-环氧丁烷,3-溴-1,2-环氧丙烷,1,2-环氧戊烷、环丙烷、环氧丙醇、环氧氯丙烷等替换^[33],环氧环上取代基团的性质和数量对凝胶形成速率影响很大。滴加环氧丙烷法与其他常见制备 ZrO_2 粉体特别是以

环氧化物能够发生不可逆的开环加成反应,消耗上述电离平衡的产物氢离子,使得平衡向右移动,产生中性不溶物而形成溶胶、凝胶或沉淀:



湿凝胶经干燥工艺,即可得到气凝胶材料。以 ZrO_2 气凝胶为例,猜测反应机理如下:

80°C 相互作用,制得 $ZrO(OH)_2$ 凝胶,老化,干燥后,再与 600°C 下焙烧得到 ZrO_2 纳米粒子,这种 ZrO_2 为单斜相,平均粒径为 9.6 nm 。郭兴忠等^[39]以无机锆盐硝酸氧锆 $[ZrO(NO_3)_2 \cdot 5H_2O]$ 为前驱体,1,2-环氧丙烷(PO)为凝胶促进剂,甲酰胺(FA)为干燥控制化学添加剂(DCCA),采用溶胶-凝胶法并通过常压干燥制备了轻质 ZrO_2 气凝胶。添加环氧丙烷常压干燥制得的 ZrO_2 气凝胶具有纳米尺寸的多孔网络结构,表观密度可低至 202.08 kg/m^3 ,比表面积可高达 $645.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

氨水作为引发凝胶或沉淀的体系不同^[39],采用环氧丙烷作为凝胶促进剂时,反应过程比较缓慢,有利于缓解团聚现象及凝胶形成时在内部产生的应力,形成均匀网络结构的凝胶。目前^[40]已制备了多种成型性良好的块状金属氧化物气凝胶材料。

滴加环氧丙烷法制备得到的气凝胶的结构和强度仍很不理想,在陈化和干燥过程中容易收缩、开裂,可能原因是粒子之间粘接的主要作用为范德华

力^[37],化学成分也较为复杂。

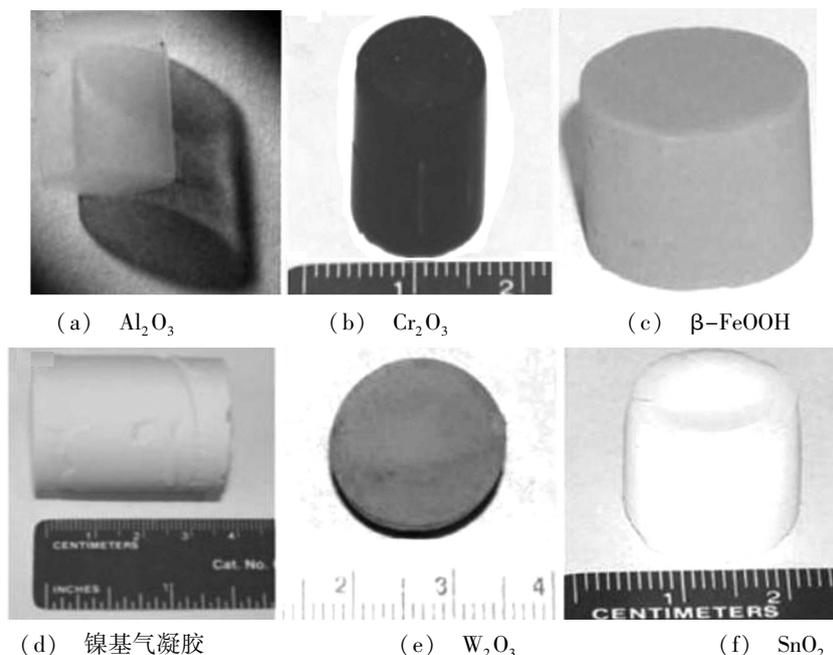


图4 添加环氧丙烷法制备的各种块状气凝胶

Fig. 4 Monolith aerogels prepared by addition of propylene oxide method

2.2.5 无机分散溶胶-凝胶法

为了增强胶粒间的交联,制备出成型性好、强度较高的气凝胶材料,在滴加环氧丙烷法的基础上,杜艾等^[41]引入少量的低分子量聚丙烯酸作为分散剂和引导剂,改变凝胶化机理,制备出了许多以前没有制备的块状气凝胶材料。这种方法称为无机分散溶胶-凝胶法,它的凝胶化机理^[37]是:金属氢氧化物或

氧化物优先在聚丙烯酸的羧基官能团上成核,胶团“沿着”聚丙烯酸分子链表面成核,且由于空间因素而限制性生长,最终长大到相互粘接,从而形成凝胶。聚丙烯酸除了提供长链的空间位阻效应外,还“引导”胶团成核、生长以及粘接,起到引导剂的作用。氧化铜凝胶化机理^[41]见图5。

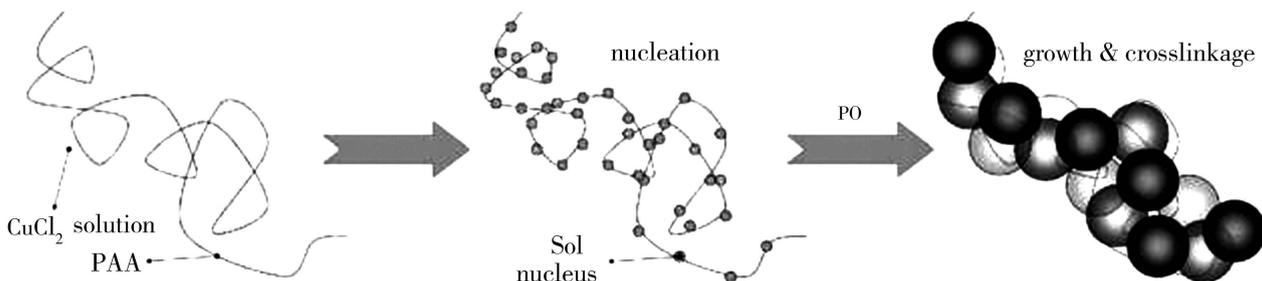


图5 无机分散溶胶-凝胶法制备铜基凝胶的成核及生长过程

Fig. 5 Nucleation and growth of copper-based gel by dispersed inorganic sol-gel method

虽然目前无机分散溶胶-凝胶法已制备出的气凝胶种类很多,如 $\text{Cu}^{[41]}$ 、 Li 等,但无机分散溶胶-凝胶法的研究仍处于初级阶段,仍需要进行更多的机理研究和应用扩展。

3 结语

ZrO_2 气凝胶在催化剂及催化剂载体方面的研究取得了非常大的发展,但是目前制备得到的气凝胶材料热稳定性较差,没有发挥出材料本身的特点,在高温隔热方面的应用较少,且热稳定性的机理研究也较少。因此,结合气凝胶材料本身的结构特点,进一步探索 ZrO_2 气凝胶材料的热稳定性机理,并开发具有

特殊性能的新型功能和结构材料,是今后的一个研究方向。

参考文献

[1] Gesser H D. Aerogels and related porous materials[J]. Chem. Rev., 1989, 89(4): 765-788
 [2] Fricke J, Emmerling A. Aerogels[J]. J Am. Ceram. Soc., 1992, 75(8): 2027-2036
 [3] Kister S S. Coherent expanded aerogels and jellies[J]. Nature, 1931, 127: 741-743
 [4] Pietro J J, Rolison D R. Electrochemically induced surface modification of titanols in a nanoglued' titania aerogel-silica aerogel composite film[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2012年 第2期

- [5] Poco J F, Satcher Jr J H, Hrubesh L W. Synthesis of high porosity, monolithic alumina aerogels [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2001, 285: 57-63
- [6] Tanabek. Surface and catalytic properties of ZrO_2 [J]. *Mater. Chem. Phys.*, 1985, 13(3/4): 347-364
- [7] Hetrick R E, Schamp A L. Capacitive ai-fuel ratio sensor [J]. *Sensor and Actuators B: Chemical*, 1994(21): 5-10
- [8] 杨淑梅, 邓淑华, 黄慧民, 等. 二氧化锆负载催化剂的应用 [J]. *工业催化*, 2003, 11(10): 39-43
- [9] Teichner S J, Nicolanon G A, Vicarini M A, et al. Inorganic oxide aerogels [J]. *Adv. Coll. Interface Sci.*, 1976, 5: 243-254
- [10] Blesa M A, Maroto A J G, Passaggio S I, et al. Hydrrous zirconium dioxide: interfacial properties, the formation of monodisperse spherical particles, and its crystallization at high temperatures [J]. *Journal of Materials Science*, 1985, 20: 4601-4609
- [11] Koji Matsui, Michiharu Ohgai. Formation mechanism of hydrrous-zirconia particles produced by hydrolysis of $ZrOCl_2$ solutions (II) [J]. *J Am. Ceram. Soc.*, 2000, 83(6): 1386-1392
- [12] Cotton F A, Wilkinson G. *Advanced inorganic chemistry* (2nd Edn) [J]. *Inter-Science*, New York, 1966: 917
- [13] Clearfield A. Structural aspects of zirconium chemistry [J]. *Rev. Pure Appl. Chem.*, 1964, 14: 91-108
- [14] Readey M J, Heuer A H. Processing and Sintering of ultrafine $MgO-ZrO_2$ and $[MgO, Y_2O_3] - ZrO_2$ powders [J]. *J Am. Ceram. Soc.*, 1990, 6(73): 1499-1503
- [15] Turrillas X, Barnes P, Tarling S E. Neutron Thermodiffraction and synchrotron energy dispersive diffraction studies of zirconium hydroxide calcination [J]. *J Mater. Sci., Lett.*, 1993, 12: 223-226
- [16] 熊炳昆, 林振汉, 等. 二氧化锆制备工艺与应用 [M]. 2008: 167-168
- [17] 黄剑锋. 溶胶-凝胶原理与技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2009
- [18] Brinker C J, Scherer G W. *Sol-gel science: the physics chemistry of sol-gel processing*. Academic [M]. Boston, 1990
- [19] Livage J, Henry M, Sanchez C. *Prog. [J]. Solid State. Chem.*, 1988, 18: 259
- [20] Suh Dongjin, Park Taejin. Sol-gel strategies for pore size control of high-surface-area transition-metal oxide aerogels [J]. *Chem. Mater.*, 1996, 8: 509-513
- [21] Signoretto M, Oliva L, Pinna F, et al. Synthesis of sulfated-zirconia aerogel effect of the chemical modification of precursor on catalyst processing [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2000, 290: 145-152
- [22] Suh J D, Park J T, Han H Y, et al. Synthesis of high surface-area zirconia aerogels with a well-developed mesoporous texture using CO_2 supercritical drying [J]. *Chem. Mater.*, 2002, 14: 1452-1454
- [23] Stocker C, Baiker A. Zirconia aerogels: effect of acid-to-alkoxide ratio, alcoholic solvent and supercritical drying method on structural properties [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1998, 223: 165-178
- [24] 潘群雄, 潘晖华, 陈建华. 溶胶-凝胶技术与纳米材料的制备 [J]. *材料导报*, 2001, 15(12): 40-42
- [25] Ward D A, Edmond I K O. Synthesis and structural transformation of zirconia aerogels [J]. *Chem. Mater.*, 1993, 5: 956-969
- [26] Bedilo A F, Klabunder K J. Synthesis of high surface area zirconia aerogels using high temperature supercritical drying [J]. *Nano Structured Mater.*, 1997, 8(2): 119-135
- [27] 刘旭俐, 马峻峰, 欧阳胜林, 等. 溶胶-凝胶技术的发展与研究 [J]. *现代技术陶瓷*, 1999(4): 12-16
- [28] Zhao Zhongqiang, Chen Dairong, Xiuling Jiao. Zirconia aerogels with high surface area derived from sols prepared by electrolyzing zirconium oxychloride solution: comparison of aerogels prepared by freeze-drying and supercritical $CO_2(1)$ extraction [J]. *J Phys. Chem. C*, 2007, 111: 18738-18743
- [29] 梁丽萍, 侯相林, 吴东. 超临界 CO_2 流体干燥合成 ZrO_2 气凝胶及其表征 [J]. *材料科学与工艺*, 2005, 13(5): 552-555
- [30] Moon Y T, Park H K, Kim D K, et al. Preparation monodisperse and spherical zirconia powders by heating of alcohol-aqueous salt solutions [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1995, 78(10): 2690-2694
- [31] Wu Z G, Zhao Y X, Xu L P, et al. Preparation of zirconia aerogel by heating of alcohol-aqueous salt solution [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2003, 330: 274-277
- [32] 白利红, 马宏勋, 高春光, 等. 醇-水溶液加热法制备 ZrO_2 气凝胶的研究 [J]. *分子催化*, 2006, 20(6): 539-544
- [33] Gash A E, Tillotson T M. New sol-gel synthetic route to transition and main-group metal oxide aerogels using inorganic salt precursors [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2001, 285(1): 22-28
- [34] Gash E A, Tillotson M T, et al. Use of epoxides in the sol-gel synthesis of porous iron (III) oxide monoliths from Fe (III) salts [J]. *Chem. Mater.*, 2001, 13: 999-1007
- [35] Gash E A, Jr. Satcher H J, Simpson L R, et al. Strong akaganeite aerogel monoliths using epoxides: synthesis and characterization [J]. *Chem. Mater.*, 2003, 15: 3268-3275
- [36] Baumann F T, Gash E A, Chinn C S, et al. Synthesis of high-surface-area alumina aerogels without the use of alkoxide precursors [J]. *Chem. Mater.*, 2005, 17: 395-401
- [37] 杜艾, 周斌, 沈军, 等. 块体气凝胶的通用制备方法进展 [J]. *原子能科学技术*, 2010, 44(8): 1006-1013
- [38] Chervin C N, Clapsaddle B J. Aerogel synthesis of yttria-stabilized zirconia by a non-alkoxide sol gel route [J]. *Chem. Mater.*, 2005, 17: 3345-3351
- [39] 郭兴忠, 颜立清, 杨辉, 等. 添加环氧丙烷法常压干燥制备 ZrO_2 气凝胶 [J]. *物理化学学报*, 2011, 27(10): 2478-2484
- [40] Michel A. *Aegerter, Aerogels handbook: advances in sol-gel derived materials and technologies series* [M]. Springer, 2011: 164
- [41] Du Ai, Zhou Bin, Shen Jun, et al. Monolithic copper oxide aerogel via dispersed inorganic sol-gel method [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2009, 355: 175-181