

二氧化硅气凝胶的制备方法研究

何 飞 赫晓东 杨丽丽 李 焱

(哈尔滨工业大学复合材料与结构研究所, 哈尔滨 150001)

摘要 二氧化硅气凝胶的制备主要经历溶胶-凝胶过程以及随后的超临界干燥过程。详细描述了这 2 个阶段的特点, 并对不同干燥方法进行了比较。同时也对影响二氧化硅气凝胶结构和性质的因素进行了分析。

关键词 二氧化硅气凝胶 制备 溶胶-凝胶法 超临界干燥

Study on the Preparation of Silica Aerogels

HE Fei HE Xiaodong YANG Lili LI Yao

(Center for Composite Materials, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

Abstract The preparation of silica aerogels mainly includes sol-gel process and succedent supercritical drying. In this paper, the characters of these two processes are presented detailedly, and several different ways of drying are compared. The elements which influences the structure and characteristic of silica aerogels are analysed.

Key words silica aerogels, preparation, sol-gel, supercritical drying

0 前言

气凝胶(aerogels)是一种新型轻质纳米多孔非晶固态材料^[1]。自 1931 年 Steven. S. Kistler^[2]首次合成气凝胶以来,气凝胶以其独特的性质受到广大科研工作者的重视。气凝胶的独特性质包括高表面积(>1000m²/g)、低折射系数(<1.1)、低导电系数(<1.7)、低热导率(~0.017W/m·K)、低声传播速度(<100m/s)、低密度(<100kg/m³)等^[3]。这使得气凝胶具有广泛的应用领域^[4]:超低导电系数的绝缘层、折射涂层和反折射涂层、隔声板、切仑可夫探测器、声阻抗耦合材料、催化剂和催化剂载体、气体过滤材料、高效隔热材料、高效可充电电池、无害高效杀虫剂等。

由于气凝胶的应用潜力,广大科研工作者对气凝胶展开了细致而广泛的研究,尤其以二氧化硅气凝胶的研究最为详细。二氧化硅气凝胶是一种低密度纳米多孔非晶态材料,具有连续无规则网络结构,是典型的分形结构^[5-7]。

1 二氧化硅气凝胶的制备

Kistler 最早开始研究气凝胶。其制备方法是对硅酸钠水溶液进行酸性浓缩,然后用超临界水再溶解二氧化硅,当水排出后,二氧化硅沉淀下来。为了除掉凝胶中的盐类,用水洗涤二氧化硅凝胶,然后用乙醇交换水。随后把乙醇变成超临界流体,并慢慢释放乙醇,最初的真正意义上的气凝胶形成了。Kistler 制成的气凝胶与今天的二氧化硅气凝胶非常相似。这种材料的特点是透明、低密度、高孔隙率。然后, Kistler 又制备了氧化铝、氧化钨、三氧化二铁、氧化锡、纤维素、硝酸纤维素、白明胶、琼脂、蛋白、橡胶等。

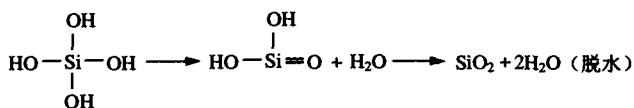
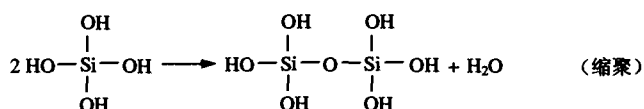
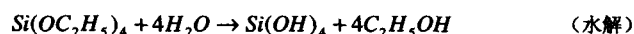
随后, Stanislaus Teichner 将溶胶-凝胶化学方法用于二氧化硅气凝胶制备中,才真正促成了气凝胶科学的快速发展。他用 TMOS(tetramethoxyorthosilicate)取代了 Kistler 用硅酸钠制备二氧化硅气凝胶的方法。他在甲醇中水解 TMOS 获得凝胶,称为醇

凝胶。这排除了 Kistler 制备中的 2 个缺点,即水到乙醇的交换过程和凝胶中无机盐的存在。然后在乙醇中超临界干燥,也能够获得高纯度的二氧化硅气凝胶。

目前最常规的硅气凝胶制备方法就是通过溶胶-凝胶法和随后的干燥,制备具有一定结构的材料,最后通过热处理改善材料的性能。

1.1 溶胶-凝胶过程

二氧化硅气凝胶的制备中主要采用正硅酸乙酯(TEOS)、正甲基硅烷(TMOS)或水玻璃等作为硅源。溶胶-凝胶过程中通过硅源物质的水解和缩聚获得具有三维网络结构的氧化硅凝胶。以 TEOS 为例,其反应原理^[8]如下:



水解过程中可以看到—(OC₂H₅)₃基团被—OH取代。同时缩聚和脱水过程也在进行,反应形成1个水分子。水解出的Si(OH)₄悬浮在混合液中,通过缩聚和脱水形成彼此交联的直径约为4nm的胶体粒子,图1和图2展示了胶体粒子的结构^[8]。

经过水解和浓缩, SiO₂ 的分子质量不断增加。当这些氧化物连接到一起时,形成三位网络结构。这些胶体粒子彼此相连,形成大约40nm的孔。胶体粒子在溶剂中保持其网络结构,凝胶后同样维持其网络结构不变,溶剂充满于胶体粒子间隙,此时称为醇凝胶。醇凝胶由两部分组成,即固相部分和液相部分。固相部分由彼此连接的氧化物粒子三维网络结构组成,液相充

满固相网络结构。

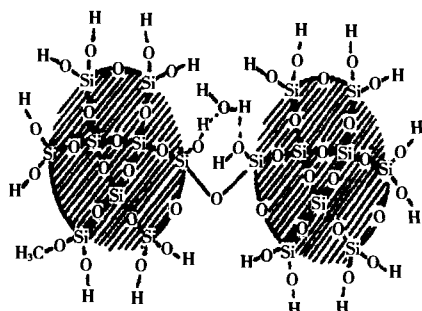


图1 表面上带有羟基的2个胶体粒子

Fig.1 Two colloid particles with hydroxyl groups on the surface

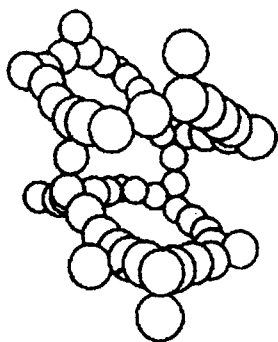


图2 SiO₂ 醇凝胶结构

Fig.2 The structure of SiO₂ alcogel

当溶胶变成凝胶后,水解和浓缩反应远未完成。此时,凝胶的二氧化硅骨架中仍包含未反应的醇盐基团。实际上,凝胶后,水解和浓缩的时间甚至是凝胶时间的好几倍。因此必须有足够的时间使网络结构强化,使网络结构表面的一OH 继续缩聚反应,形成新的 Si—O 键。通过控制 pH 值和水含量可以增强骨架结构。老化后的凝胶,水仍旧保留在孔隙中,必须在干燥前去掉。通常的作法是把凝胶浸泡到无水乙醇中若干次,直到去掉所有的水。这一过程的时间长短和次数与形成的凝胶厚度有关。留在凝胶中的水若不能在超临界干燥过程前去掉,将导致材料的不透明、发白以及密度增加。

1.2 干燥方法

干燥过程是硅气凝胶制备中另一个重要的过程。由于溶剂充满于凝胶粒子的间隙,为了得到固体凝胶,同时保持凝胶的结构不变,因此需要通过干燥去掉溶剂。但是,由于在干燥过程中,溶剂蒸发造成凝胶的收缩,在凝胶微结构中必然产生毛细压力,这一关系可用拉普拉斯方程来表示^[9]:

$$\Delta p = 2\gamma \cos \theta / r \quad (1)$$

式中: Δp 为毛细压力, γ 为溶剂的表面张力, θ 为接触角, r 为毛细管半径。从(1)式可以看出为了降低 Δp 可以降低溶剂的表面张力或增加接触角。毛细压力的作用往往造成凝胶的开裂,而得不到完整结构的块体材料。因此,选择合适的干燥方法对于气凝胶的制备有直接的影响。

1.2.1 超临界干燥法

超临界干燥法首先由美国的 S. S. Kilstler 于 1932 年提

出^[2],是目前获得完整结构气凝胶的最有效的方法。它的原理是:在高压容器内,控制容器内气压和温度,使其超过干燥介质的临界点,此时气液界面消失,表面张力不复存在。这一条件下干燥介质替换醇凝胶中的溶剂,替换结束后,通过容器的排泄阀释放干燥介质,直至容器内的温度和压力降至常温常压,即得到具有纳米尺寸网络结构的气凝胶。超临界干燥得到的气凝胶基本上保持原有凝胶的网络结构,且收缩量很小。制备的气凝胶孔洞率可达 99.8% 以上^[1]。

表 1 给出了一些干燥介质的临界参数^[10]。目前最常用的干燥介质是乙醇和 CO₂。前者由于临界温度和压力较高,操作过程中危险性较高;后者相对危险性低,但是其使用费用较高。

表 1 一些干燥介质的临界参数

Table 1 Critical parameters of some drying mediums

| 干燥介质 | 沸点,℃ | 临界温度,℃ | 临界压力,MPa |
|------|-------|--------|----------|
| 二氧化碳 | -78.5 | 31.1 | 7.29 |
| 氨气 | -33.4 | 135.2 | 11.33 |
| 甲醇 | 64.6 | 239.4 | 7.99 |
| 乙醇 | 78.3 | 243.0 | 6.30 |
| 苯 | 80.1 | 288.9 | 4.83 |
| 异丙醇 | 82.2 | 235.1 | 4.70 |
| 正丙醇 | 97.2 | 263.5 | 5.10 |
| 水 | 100.0 | 374.1 | 21.76 |

虽然超临界干燥法能够得到最佳性能的气凝胶,但是其设备价格昂贵、工艺过程控制困难等缺陷大大限制了其应用,这也成为气凝胶工业化的最大瓶颈。

1.2.2 常压干燥法

从设备、费用和安全角度考虑,常压干燥法是广大研究者制备气凝胶追求的目标。但是由于在常压干燥过程中不可避免地造成凝胶收缩和开裂,因此,在常压条件下,往往需要对凝胶进行不同的处理,使凝胶收缩和开裂的趋势达到最小。

(1) 有机溶剂替换

根据拉普拉斯方程,克服毛细压力的方法之一就是降低毛细孔中含有溶剂的表面张力。因此,用表面张力小的有机溶剂替换醇凝胶中的水和醇,是一种最常用和最简便的方法。在这一过程中,用有机溶剂反复洗涤凝胶,经过溶剂替换,使凝胶中水分完全被有机溶剂置换,随后在常压下干燥。

另外,在凝胶前加入 DCCA (drying control chemical additives,干燥控制化学添加剂)^[11],能够均匀凝胶的网络孔道,使毛细孔内的应力差别变小,减小凝胶开裂的倾向。N. Uchida 等^[12]研究了添加 DCCA 对氧化硅凝胶颗粒的影响。他们用 DMF (二甲基甲酰胺)、DMA (二甲基乙酰胺)、EG (乙二醇) 分别作为 DCCA。研究表明,在常压下干燥,只有 DMA 能获得无裂纹凝胶。DCCA 能使凝胶粒子转变成均匀的球形,并且 EG 能够减小凝胶时间,但它只能在有限的条件下使用。A. V. Rao 等^[13]用 GLY (丙三醇) 作为 DCCA,研究了 GLY 对二氧化硅气凝胶物理性质的影响。

(2) 恒沸蒸馏法 (azeotropic distillation)

恒沸蒸馏法也是一种替换溶剂的方法。含水和醇的凝胶经过老化、洗涤后,用不和水互溶的溶剂(如己烷、庚烷等)和凝胶

一起恒沸蒸馏,使水不断蒸出;同时在凝胶中,不断补充该溶剂,代替蒸发出的水分。

常压干燥法潜在的问题是更高的材料费用、更多溶剂的使用、产生不需要的副产品、更长的干燥时间、有限的密度值等。

通常上述 2 种方法同时应用在凝胶的干燥过程中,能够取得较满意的效果。

R. Deshpande 等^[14]在专利中提出用惰性溶剂(aprotic solvent)洗涤湿凝胶,交换凝胶中的水和乙醇。之后,加入 TMCS (trimethylchlorosilane, 三甲基氯硅烷)与交换液发生反应,随后在常压下干燥。这种处理通过溶剂和硅的网络结构表面之间的表面张力和接触角的降低,使凝胶的收缩达到最小。除此以外,当溶剂从凝胶中蒸发后,收缩的硅网络结构弹性回复到初始尺寸。这一现象是由于 TMCS 去除了剩余的硅烷醇基团,否则该基团通过孔隙形成硅氧烷桥,并且把网络结构固定于收缩结构中,使整个收缩结构不可改变。

Valerie D. Land 等^[15]提出用恒沸蒸馏法实现 R. Deshpande 在专利中提到的溶剂交换过程。具体办法是:在甲苯中,恒温 110℃(甲苯的沸点)条件下,蒸馏凝胶中含有的水和乙醇,同时用甲苯不断补充其蒸发量,最终完全取代水和乙醇。同时他们还尝试采用 TMMS (trimethylmethoxysilane, 三甲基甲氧基硅烷)作为反应试剂。由于 TMMS 在水和乙醇中相对稳定,因此不需要恒沸蒸馏过程。结果表明,用 TMMS 代替 TMCS 能制备出具有相同孔隙率的气凝胶,同时省去了溶剂交换这一过程。

1.2.3 压力介于常压和超临界压力之间的干燥

F. Kirkbir 等^[16]报道了干燥压力介于常压和超临界压力之间的干燥方法。实验中,他们分别用不同的溶剂作为孔隙中的液体,这些溶剂均具有低的表面张力、低的蒸汽压或兼有这 2 种性质。在这些溶剂中干燥时,低于气凝胶临界压力的条件下,只要凝胶的毛细压力小于或等于初始湿凝胶的结构强度,干燥后就能获得无裂纹、收缩可以忽略的气凝胶。研究表明,在这一条件下,存在一门槛压力值(低于临界压力)。表 2 比较了不同溶剂在低于临界压力条件下的干燥情况。从表 2 可以看出,当高于门槛压力值时,气凝胶能够获得与超临界干燥近似的结果,因此门槛压力是初始湿凝胶网络结构强度和孔大小的函数。同时,该实验的可重复性和可信度很高。通过增强初始凝胶的强度、增大凝胶中的孔体积、使用合适的溶剂,气凝胶的干燥压力能够降低更多。由于压力的降低,能从一定程度上降低设备的费用,提高安全性。

表 2 气凝胶在不同干燥条件下的微结构比较

Table 2 The microstructure of aerogels under different conditions

| 溶剂 | 乙醇 | 乙醇 | 乙醇 | 正丁醇 | 2-戊醇 | 2,2,4-三甲基戊烷 |
|------------------------|-------|-------|-------|------|------|-------------|
| 临界温度,℃ | 243.5 | 243.5 | 243.5 | 265 | 279 | 271 |
| 临界压力,MPa | 6.40 | 6.40 | 6.40 | 4.85 | 3.88 | 2.57 |
| 干燥压力,MPa | 7.40 | 4.40 | 2.20 | 1.80 | 1.85 | 1.82 |
| 平均孔径,Å | 51 | 48 | 37 | 80 | 85 | 78 |
| 孔体积,cm ³ /g | 2.2 | 2.1 | 1.4 | 2.9 | 3.2 | 3.4 |
| 比表面积,m ² /g | 863 | 863 | 763 | 735 | 741 | 927 |
| 干燥收缩率,% | 1 | 9 | 25 | 2 | 3 | 2 |

1.2.4 冷冻干燥法(freeze drying)

降低温度,使凝胶冷冻,然后让溶剂升华,使气液界面的表面张力消失,同样能够达到干燥气凝胶的目的。但是由于冷冻液体,发生液-固相变时,一般都存在体积变化,形成一定形状的晶体或晶粒,因此凝胶中的网络结构难免受到破坏。这种方法能够得到块状气凝胶材料,但是有开裂出现,而且最高孔隙率只有 80% 左右。由于上述原因,在冷冻干燥前,必须对凝胶进行均质化。表 3 比较了以上几种干燥方法的优缺点。

表 3 不同干燥方法的优缺点比较

Table 3 The comparison of different dryings

| 干燥方法 | 优点 | 缺点 |
|---------------------|----------------------------|--|
| 超临界干燥法 | 能够获得完整结构气凝胶、孔隙率可达 99.8% 以上 | 设备费用昂贵、干燥工艺参数控制复杂 |
| 常压干燥法 | 操作简单、费用低、产品质量提高潜力大 | 干燥产物受干燥条件影响大、易开裂和收缩、干燥时间长、产物密度值有限、产生不需要的副产品、替换溶剂浪费量大 |
| 干燥压力介于常压和超临界压力之间的干燥 | 降低压力设备费用、产品完整性好 | 不同溶剂的极限压力值有待进一步研究、所得产品有开裂和收缩的趋势 |
| 冷冻干燥法 | 操作简单、费用低 | 干燥时间长、易开裂、气孔率低、干燥成功率低 |

2 影响气凝胶结构和性质的因素

影响最终气凝胶材料结构和性质的因素很多。从制备过程上来讲,溶胶-凝胶过程中的化学配比、催化剂、疏水性处理等都会对气凝胶的性质产生影响。

2.1 化学配比

溶胶-凝胶过程中硅醇盐先驱体与水、乙醇等的化学配比将直接影响到最终气凝胶的性质。

气凝胶的最终密度依赖于溶液中硅醇盐单体的浓缩。反应的化学计量法表明每摩尔 TEOS 完全水解需要 4 摩尔水分子,由于反应后有 2 摩尔水分子形成,因此每摩尔 TEOS 水解最少需要 2 摩尔水分子。实际上,水的含量往往导致不完全反应,形成弱化、浑浊状的气凝胶。因此大多数气凝胶的配比方案都用更高的水含量(一般用 4~30)。

乙醇的加入主要起到对反应物的稀释作用,影响气凝胶的密度。但由于乙醇也作为硅源先驱体的水解产物存在,因此乙醇含量的增加会抑制水解和浓缩反应的进行,增加凝胶的时间。当浓缩反应开始的时候,溶胶开始变成坚硬的凝胶,这时,凝胶通常从模型中脱落。然而,为了防止凝胶孔内含有的液体蒸发,凝胶必须保持完全浸在乙醇中。蒸发引起凝胶的破坏,将导致劣质气凝胶的形成。

2.2 催化剂

溶胶-凝胶过程中,在室温下,水解和浓缩反应进行相当缓慢,经常需要若干天才能完成。因此,需要加入酸性或碱性催化剂。催化剂的数量和类型对最终气凝胶材料的微结构、物理性能、光学性能等方面起重要作用。

酸性催化剂可以是任何质子酸,如盐酸。碱性催化剂通常用氨水或氨水和氟化铵。催化剂含量的不同,对溶胶-凝胶过程中水解和缩聚反应造成直接的影响。水解速率随溶液酸碱度的增加而加快,缩聚速率则在中性或碱性溶液中较快,在 $\text{pH} > 8.5$ 时,缩聚形成的硅氧键会重新溶解,而高 pH 值下 ($\text{pH} > 8.5$) 形成硅氧键的溶解和再缩聚会直接影响胶质颗粒的大小,表面状况及网络结构等^[17]。酸性条件下水解反应速度大于缩聚反应,形成多分支弱交联聚合物状凝胶。碱性条件下水解反应速度小于缩聚反应,形成相对致密的胶质颗粒构成的网络。酸性催化剂制成的气凝胶通常在超临界干燥过程中具有更大的收缩量,与碱性催化剂相比具有更差的透明性。针对不同催化条件下水解与缩聚反应相对速率的较大差异,使得溶胶-凝胶过程中水解和缩聚分别在强酸和弱碱催化条件下发生,则有利于网络结构的控制,进而得以制备出低密度的凝胶。

2.3 疏水性的处理

二氧化硅气凝胶表面基团的性质主要依赖于其制备条件。当气凝胶使用乙醇超临界法干燥,其表面主要为烷氧基团 ($-\text{OR}$)。然而,二氧化碳超临界干燥后,其表面主要是羟基基团 ($-\text{OH}$)。由于气凝胶的高比表面积,其表面将有大量的羟基基团,造成二氧化硅气凝胶略呈酸性。

大量的羟基表面积,使气凝胶表现出强烈的氢键效应,因此具有羟基表面的二氧化硅气凝胶具有强烈的吸湿性。干燥二氧化硅气凝胶可以直接从潮湿空气中吸湿,质量增加非常明显,但这是一可逆过程。当材料加热到 $100 \sim 120^\circ\text{C}$ 时,在一定时间内将完全干燥;当材料冷却后,又会重复吸湿。

水蒸气的吸湿不会破坏二氧化硅气凝胶,但直接与液态水接触将对材料造成很大损害。当液态水进入到纳米孔内,水施加在毛细孔上的表面张力足以破坏二氧化硅骨架,造成骨架的完全塌陷。材料从具有一定形状的透明固体变成细小的白色粉末,具有完全羟基表面积的二氧化硅气凝胶表现为亲水性。当气凝胶暴露在环境中时,亲水性就是一个很严重的问题。这个问题可以用非极性基团 ($-\text{OR}$) 取代表面的羟基基团 ($-\text{OH}$) 得以解决。通过消除水与凝胶表面的吸引力,能够完全防止气凝胶受液态水的破坏。经过这种处理的气凝胶能够完全避免水的浸湿,具有疏水性。H. Yokogawa 等^[18] 用三甲基硅 (trimethylsilyl) 取代基团,并用二氧化碳超临界干燥法得到了疏水性二氧化硅气凝胶。Kun-Hong Lee 等^[19] 在二氧化碳超临界干燥后用甲醇蒸气修饰亲水性的二氧化硅气凝胶表面,同样也获得了疏水性材料。因此,疏水性处理在湿凝胶或超临界干燥之后均可进行。P. B. Wagh 等^[20] 比较了疏水性和亲水性二氧化硅气凝胶的光学性质以及热稳定性的不同。

2.4 一步法和二步法的比较

典型的酸或碱催化 TEOS 形成凝胶为一步法凝胶。二步法则用先聚合的 TEOS 作为硅源,先聚合的 TEOS 通过加热含有一定化学计量的水和酸催化剂的 TEOS 的乙醇溶液制得;溶液通过蒸发除去,留下含有高分子量硅烷氧基氧化物的粘性流体;这种材料在乙醇中再溶解,碱性条件下与添加的水反应,直到凝胶开始发生。这种方法制得的凝胶为酸碱二步催化凝胶。制备中这一微小条件变化大大改变了最终气凝胶产品的质量。一步法碱性催化气凝胶与二步法相比具有更好的机械性能,但是更脆。然而,二步法气凝胶有更小更窄的孔大小分布,并且更加清晰。

3 前景与展望

气凝胶产品的种类非常多样,包括无机和有机等多种类型,并且出现了多种具有特殊性能的气凝胶复合材料。同时,气凝胶已经被证明在很多领域都有重要用途,并且已经在某些领域得到了应用^[21]。例如 Jet Propulsion 实验室制备的二氧化硅气凝胶已经在航天飞机上得到使用,用于收集和获得高速宇宙尘埃;瑞典的 Airglass 公司是目前把气凝胶商业化的公司,产品作为切仑可夫 (Cherenkov) 探测器的部件。目前限制气凝胶产品工业化的主要瓶颈是其昂贵且漫长的超临界干燥过程。因此,对于气凝胶的研究来讲,新的干燥方法成为获得廉价气凝胶商业化的关键。

参考文献

- 1 沈军,王珏,吴翔. 气凝胶——一种结构可控的新型功能材料. 材料科学与工程,1994,12(3):1
- 2 Kistler S S. Nature (London), 1931, (127):741
- 3 Sai S Prakash, Jeffrey Brinker C, Alan J Hurd. Silica aerogel films at ambient pressure. J Non-Cryst Solids, 1995, 190:264
- 4 Lawrence W Hrubesh. Aerogel applications. J Non-Cryst Solids, 1998, 225:335
- 5 沈军,王珏,吴翔. 二氧化硅多孔介质气凝胶和干凝胶的分形结构研究. 物理学报, 1996, 45(9):1501
- 6 Jean Phalippou, Florence Despetis, Sylvie Calas. Comparison between sintered and compressed aerogels. Optical Materials, 2004, 26:167
- 7 Vollet D R, Donatti D A, Ibanez Ruiz A. Structural evolution of aerogels prepared from TEOS sono-hydrolysis upon heat treatment up to 1100°C . J Non-Cryst Solids, 2003, 332:73
- 8 姚连增,李小毛,蔡维理,等. SiO_2 气凝胶的制备与表征. 硅酸盐学报, 1998, 26(3):319
- 9 Smith D M, Scherer G W, Anderson J M. Shrinkage during drying of silica gel. J Non-Cryst Solids, 1995, 188:191
- 10 胡惠康,甘礼华,李光明,等. 超临界干燥技术. 实验室研究与探索, 2000, (2):33
- 11 陈龙武,张宇星,甘礼华,等. 气凝胶的非超临界干燥制备技术. 实验室研究与探索, 2001, 20(6):54
- 12 Uchida N, Ishiyama N, Kato Z. Chemical effects of DCCA to the sol-gel. J Mater Sci, 1994, 29:5188
- 13 Venkateswara Rao A, Manish M Kulkarni. Effect of glycerol additive on physical properties of hydrophobic silica aerogels. Mater Chem Phys, 2002, 77:819
- 14 Desphande R, Smith D M, Brinker C J. Prepn of high porosity of xerogel by treating the wet gel with an organic surface modification agent which greatly reduces shrinkage during drying. US Pat, 5565142. 1996
- 15 Valerie D Land, Thomas M Harris, Dale C Teeters. Processing of low-density silica gel by critical point drying or ambient pressure drying. J Non-Cryst Solids, 2001, 283:11
- 16 Fikret Kirkbir, Hideaki Murata, Douglas Meyers, et al. Drying of aerogels in different solvents between atmospheric and supercritical pressures. J Non-Cryst Solids, 1998, 225:14
- 17 沈军,王珏,吴翔,等. 硅气凝胶的结构控制研究. 材料科学与工艺, 1994, 4(2):87
- 18 Yokogawa H, Yokoyama M. Hydrophobic silica aerogels. J Non-Cryst Solids, 1995, 186:23
- 19 Kun-Hong Lee, Sun-Young Kim, Ki-Poong Yoo. Low-density hydrophobic aerogels. J Non-Cryst Solids, 1995, 186:18
- 20 Wagh P B, Ingale S V. Comparison of some physico-chemical properties of hydrophilic and hydrophobic silica aerogels. Ceram Inter, 2002, 28:43
- 21 Akimov Yu K. Fields of application of aerogels (Review). Instru Exper Techn, 2003, 46(3):287