

二氧化硅气凝胶硅源选择的研究进展

马利国^{1,2}, 孙艳荣¹, 李东来¹, 任富建³, 李建平³

[1.北华航天工业学院材料工程学院, 河北廊坊 065000; 2.廊坊卫生职业学院;

3.北京建工建邦新材料科技(廊坊)有限公司]

摘要:二氧化硅气凝胶以其独特的纳米孔结构展现出优异的性能,并在很多领域得到较好的应用。选择不同的硅源既有成本因素,又有性能要求,总的原则是优化气凝胶的结构和性能,拓展其应用领域。单一硅源主要有水玻璃和各种硅醇盐。复合硅源则可以引入疏水性和功能性基团,从而使二氧化硅气凝胶的结构性能得到改善,制备工艺过程更为优化。对二氧化硅气凝胶硅源选择的研究现状和前景做了系统探讨。

关键词:气凝胶;二氧化硅;硅源;疏水基团;功能基团

中图分类号:TQ127.2 **文献标识码:**A **文章编号:**1006-4990(2020)08-0011-06

Research progress on silicon source selection of silica aerogel

Ma Liguang^{1,2}, Sun Yanrong¹, Li Donglai¹, Ren Fujian³, Li Jianping³

(1.School of Materials Engineering, North China Institute of Aerospace Engineering, Langfang 065000, China;

2.Langfang Health Vocational College; 3.Beijing Construction Jianbang New

Material Technology Langfang Co., Ltd.)

Abstract: Silica aerogel exhibits excellent performance with its unique nanopore structure and has good application in many fields. Choosing different silicon sources has both cost factors and performance requirements. The general principle is to optimize the structure and performance of silica aerogel and expand its application fields. A single silicon source is mainly water glass and silanol salts. The composite silicon source can introduce hydrophobic and functional groups, so that the structure and properties of silica aerogel can be improved and the preparation process can be more optimized. Finally, the research status and prospect based on silicon source selection of silica aerogel were discussed emphatically.

Key words: aerogel; silica; silicon source; hydrophobic group; functional group

二氧化硅气凝胶是由纳米粒子相互连接而成的三维纳米多孔结构材料。由于具有较低的密度(低至 0.003 g/cm^3)^[1]以及比表面积大($800 \sim 1\,200 \text{ m}^2/\text{g}$)^[2-4]、孔隙率高(达 98% 以上)^[5]、热导率低[低至 $0.013 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$]^[6-7]、介电常数低($1.0 \sim 2.0$)^[8]等性能特征,二氧化硅气凝胶在高效隔热保温^[6,9]、催化剂载体^[10]、隔音材质^[11]、气-液吸附^[12]、油水分离^[13-14]等方面具有广泛的应用价值,且涵盖军工、民用领域,因其优异的隔热性能而被称为超级绝热材料^[15-17]。

自 20 世纪 90 年代开始,中国的清华大学、同济大学率先对气凝胶展开研究,而后国防科技大学、哈尔滨工业大学、中科院物理和化学研究所、浙江大学、南京工业大学等科研院所^[18-22]都在积极探索开

发性能优异的气凝胶产品。针对 SiO_2 气凝胶的制备,无论是一步碱催化或二步酸碱催化方法^[23],其原理都是利用溶胶-凝胶工艺采用不同的催化剂使硅源前驱体水解,再缩合形成湿凝胶,经老化通过干燥方式去除湿凝胶中的溶剂而获得 SiO_2 气凝胶。这一过程中,不同的硅源前驱体对最终制得的气凝胶结构和性能有很大的影响。笔者结合多年的实际产业化工作,从硅源选择的角度对制备 SiO_2 气凝胶做了综述,并对其研究现状做了探讨。

1 单一硅源

随着研究者们对二氧化硅气凝胶制备的探索与推进,单一硅源类包括水玻璃为硅源的硅酸盐前驱

收稿日期:2020-02-14

作者简介:马利国(1974—),男,博士,副研究员;E-mail:39814807@qq.com。

通讯作者:任富建(1984—),男,博士,高级工程师;E-mail:dr_ren@126.com。

体,以及正硅酸乙酯 (TEOS)、正硅酸甲酯 (TMOS)、甲基三乙氧基硅烷 (MTES)、甲基三甲氧基硅烷 (MTMS)、多聚硅氧烷 (PEDS)、倍半硅氧烷 (POSS) 等硅醇盐为硅源前驱体。这些单一硅源应用于制备二氧化硅气凝胶越来越广泛。

1.1 水玻璃为前驱体

水玻璃制备气凝胶过程中,首先需要除去其中的钠离子形成硅酸溶液,采用阳离子交换树脂或水洗工艺去盐 2 种方式,再通过调节 pH 使硅羟基之间缩合,再相互交联形成三维网络纳米孔隙结构。在一定温度和时间下老化,加强湿凝胶的骨架强度,经干燥制得 SiO_2 气凝胶。

美国斯坦福大学 Kistler 较早报道的 SiO_2 气凝胶,即以水玻璃(硅酸钠)为硅源制备,涉及冗长的溶剂置换和超临界干燥技术,制备方式繁琐复杂且不利于工业化生产。此后很多研究者仍沿用廉价水玻璃为硅源优化制备工艺。如 F.Schwertfeger 等^[24]采用廉价的水玻璃为硅源,引入硅烷基化避免了长时间的溶剂置换,在常压下获得了 SiO_2 气凝胶,简化了工艺过程,降低了制备成本。近年来随着 SiO_2 气凝胶领域研究的不断发展,寻求廉价硅源引起人们更多的关注。

目前,利用水玻璃为硅源制备气凝胶,主要是通过原料配比、不同催化剂、改性剂等优化二氧化硅气凝胶制备工艺条件。M.V.Khedkar 等^[9]将水玻璃溶液 $[m(\text{水玻璃}):m(\text{蒸馏水})=1:5]$ 用离子交换树脂去除钠离子,加入氨水形成水凝胶,置换后由三甲氯硅烷(TMCS)对湿凝胶改性,最后常压干燥制备疏水性二氧化硅气凝胶,并且其疏水热稳定性达 $478\text{ }^\circ\text{C}$ 。翟界秀等^[25]以工业水玻璃为硅源,发现碱性催化剂带入的碱金属可以使 SiO_2 粒子间接触面积增大。王美月等^[26]以水玻璃为硅源,利用干燥控制化学添加剂(DCCA),获得了孔隙结构发达、孔尺寸更为均匀的二氧化硅气凝胶。

除了直接利用工业水玻璃为硅源,还选用如稻壳灰、小麦秸秆、粉煤灰等来源广泛的原材料,经焙烧、溶解形成水玻璃,进而制备二氧化硅气凝胶。R. Yang 等^[27]通过稻秸秆为原料,由秸秆灰获得水玻璃,所制备的二氧化硅气凝胶在凝胶 pH=7 时密度最好,孔隙率为 90% 左右,并且具有较为均匀的网络结构。P.Terzioglu 等^[28]以一种低成本的小麦壳硅前驱体为原料,采用常压干燥法制备了亲水性纳米孔二氧化硅气凝胶。所得气凝胶比表面积为 $328.88\text{ m}^2/\text{g}$,

微孔表面积为 $24.61\text{ m}^2/\text{g}$,总孔体积为 $0.968\text{ cm}^3/\text{g}$,平均孔径为 10.12 nm ,表现出对水溶液中铅离子有良好的吸附去除能力。

从硅源的选择来说,采用水玻璃作为前驱体制备二氧化硅气凝胶,具有来源广、价格低廉等优势。尤其是利用稻壳灰、小麦秸秆以及粉煤灰等工业废料作为原料,还可以变废为宝,符合循环经济的要求。硅源选择的不同,所制得气凝胶的结构和性能有很大差异,气凝胶性能的差异决定了它可应用于不同的领域,所以选择不同硅源制备二氧化硅气凝胶,研究其性能在各领域的应用十分必要。

1.2 硅醇盐为前驱体

硅醇盐制备二氧化硅气凝胶的方式主要通过硅类醇盐的水解和缩聚,其化学方程式:



式中,R 表示烷基、乙烯基等,初级粒子 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 之间相互缩合,最终形成相互交联的三维网络结构。溶胶凝胶过程中,控制醇盐的水解和缩聚对制得的二氧化硅气凝胶结构有很大影响,所以选择硅醇盐为前驱体,通过优化制备工艺参数控制气凝胶结构,对制得性能优异的二氧化硅气凝胶至关重要。继利用硅酸钠制备二氧化硅气凝胶之后,直到 20 世纪 60 年代,法国里昂大学的 Teichner 以 TMOS 代替水玻璃为硅源,通过在甲醇溶液中加入一定量的水与催化剂,使之发生水解和缩聚反应形成醇凝胶,不用长时间溶剂置换,经乙醇超临界干燥制备二氧化硅气凝胶,不仅简化了气凝胶的制备工艺,还缩短了湿凝胶的干燥过程,很大程度上促进了 SiO_2 气凝胶制备技术的进步。

近年来,T.Xia 等^[29-30]采用 TMOS 为硅源开发“快速种子生长方法(RSG 法)”在较短时间内制备二氧化硅气凝胶。通过分批次加入 TMOS 来控制二氧化硅团簇的聚集和生长,所得气凝胶具有较小的团簇和孔径,并且微观结构更均匀,使得其具有较低的光散射,透明度较好和导热系数较低。从控制二氧化硅团簇生长和聚集的角度合成二氧化硅气凝胶是一个非常新颖的思路。

虽然利用 TMOS 作为制备二氧化硅气凝胶的硅源有一定的发展,而且又是常用的硅源,但是其自身毒性很大,因此人们也在积极探索新的硅源。早在 20 世纪 80 年代,Lawerence Berkeley 实验室首次选用 TEOS 代替 TMOS,并且用二氧化碳取代了乙醇作为萃取介质,很大程度上降低了原料毒性和干燥

过程当中的危险系数。任富建等^[5]通过 TEOS 为硅源,采用酸碱二步催化方法,利用 TEOS 的乙醇溶液老化, TMCS 疏水改性,常压干燥下制备疏水性二氧化硅气凝胶。研究确定硅醇比为 1:40, TMCS 体积分数为 20% 时,所制备的样品疏水性好,疏水角为 138.4°。王美月^[31]以 TEOS 为硅源,通过正交实验优化制备工艺参数,所获得的 SiO₂ 气凝胶孔隙发达、结构均匀,孔隙率为 97%、密度为 0.065 g/cm³,疏水耐温性达 374 ℃,相比于水玻璃制备的二氧化硅气凝胶比表面积更大。李可^[32]利用正硅酸乙酯、乙醇、去离子水按比例混合,在盐酸催化下水解,搅拌过程中加入氨水形成醇凝胶,最后再超临界干燥制得性能优异的二氧化硅气凝胶,比表面积达到 624.9 m²/g,孔径为 10~20 nm,孔隙率达 98%,并且具有良好的热稳定性,但是缺点在于难以制成较大块状体,机械强度和热稳定性仍需要进一步提高。

多聚硅氧烷(PEDS,商品名 E-40)是利用甲醇和硅在一定量催化剂作用下催化合成的,其在硅含量上比 TEOS 高,是价格更为低廉的有机硅源。C.Xu 等^[33]利用 PEDS 作为前驱体,采用溶胶-凝胶法,超临界干燥制备超低密度二氧化硅气凝胶,其孔径约为几纳米,比表面积为 339 m²/g,并且比表面积、孔隙体积和平均孔径随气凝胶密度的增大而减小。江国栋等^[34]以 PEDS 为硅源,通过在溶胶凝胶和老化过程中控制水的用量,制备出无裂痕二氧化硅气凝胶。研究表明,湿凝胶在低用水量的抗压模量大于湿凝胶高用水量的抗压模量,这是由于通过减少水的用量有利于降低凝胶收缩时的内应力,孔结构表现出一定的柔性。A.Farsad 等^[35]以 PEDS 为前驱体,六甲基二硅氮烷(HMDZ)为表面改性剂合成了一种强二氧化硅气凝胶,在单轴压缩实验中研究气凝胶的机械强度,抗压强度达 44.96 MPa。

MTES 和 MTMS 分别作为单一硅源,Z.D.Shao 等^[36]采用 MTES 为前驱体,通过控制 MTES、乙醇和水的含量,不需要传统的表面改性和溶剂交换等复杂步骤,得到了具有良好完整性、柔韧性和可压缩性的二氧化硅气凝胶独石。S.He 等^[37]以 MTMS 为硅源,采用溶胶-凝胶法,通过常压干燥合成了力学性能优良的气凝胶,当气凝胶受到挤压时产生可逆收缩,并且杨氏模量较高。

选择单一硅源制备二氧化硅气凝胶,利用水玻璃为前驱体,虽然硅源的成本较低,但是其需要水洗去盐过程较长,对后期气凝胶的结构和性能有很大

影响。采用硅醇盐为前驱体,制备过程中可以避免无机盐类的产生,制备的气凝胶性能更好。而且在硅醇盐为硅源方面,研究者们依旧在不断地尝试和改进,这一过程不仅拓宽了其应用范围,还大大改善了气凝胶的结构和性能。

2 复合硅源

复合硅源就是在单一硅源基础上引入含有疏水或功能性基团的硅源,而且作为共前驱体的硅源至少有一个带有非极性基团,这些非极性基团在缩合反应过程中占据活性位,从而抑制缩合反应,延长凝胶时间。所制得的二氧化硅气凝胶具有密度更低、疏水性好、力学性能优异及含功能化模块等特点。

2.1 疏水性基团的引入

二氧化硅气凝胶的制备主要分为溶胶-凝胶和干燥过程,利用单一硅源制备疏水性气凝胶,还需要经过改性步骤,制备时间延长,而且获得的疏水性气凝胶表现为表面疏水性较好,整体疏水热稳定性差等特点。所以制备整体性好、超疏水性的二氧化硅气凝胶采用复合硅源的方式对于推广工业化生产具有建设性意义。陈宇卓等^[38]利用 MTMS 和水玻璃为复合硅源,通过研究 MTMS 的用量对水玻璃的协效作用,常压干燥条件下制备自疏水二氧化硅气凝胶。当 MTMS 与水玻璃物质的量比为 3:1 时,制得的气凝胶密度最小,比表面积最大,孔结构更均匀。

近年来,利用 MTMS 和 MTES 分别作为带有烷氧基的前驱体制备二氧化硅气凝胶的研究较多,其原理为在理想的状况下,如 MTES 有 3 个可完全水解或部分水解的乙氧基,在溶胶凝胶时,形成以羟基为主的二氧化硅三维网络结构和未水解甲基网络,其中甲基的存在有利于气凝胶的整体结构、柔韧性和疏水特性。李晓雷等^[39]以 MTES 和 TEOS 为硅源,通过溶胶凝胶法制备湿凝胶,经老化和超临界干燥得到超疏水弹性二氧化硅气凝胶。该气凝胶不仅具有超疏水性,最大接触角为 154°,还具有超弹性,最大压缩形变达 80%。

以 MTMS 作为复合硅源组分之一展开研究。李治^[40]以 MTMS 和 TMOS 为共前驱体,采用典型的酸碱二步催化溶胶凝胶法制备二氧化硅气凝胶。MTMS 水解的单体带有甲基,能对 TMOS 水解形成的初级粒子表面上的羟基进行封装和取代,从而实现对其表面的改性,干燥时凝胶骨架中甲基基团表现出疏水性,并且其“回弹效应”能够维持气凝胶骨

架的稳定,最终形成密度小、体积收缩率低、热稳定性优异的气凝胶。曲康等^[41]也以 MTMS 和 TEOS 为共前驱体,MTMS 的加入增加了气凝胶的柔顺性、弯曲和压缩性能。以 MTMS 和二甲基二甲氧基硅烷(DMDMS)为复合硅源^[42],所得气凝胶相比于传统硅源也具有更好的力学性能和弹性,这主要是由于二者中的硅连接最多有 2 个或 3 个硅氧键,所以交联密度较低,而较少的 Si-OH 使得不可逆收缩降低,另外气凝胶中大量存在的甲基基团具有疏水作用,当受到外力作用时,相互排斥,有利于气凝胶的弹性恢复。J.T.Wang 等^[43]利用 MTMS 和十二烷基三甲氧基硅烷(DTMS)为复合硅源,通过一步溶胶-凝胶法,常压干燥制备超疏水二氧化硅气凝胶,DTMS 的引入显著性地提高 MTMS 基气凝胶的疏水性能,并且所获得的二氧化硅气凝胶于油水分离方面具有很大应用。

还有研究将丙基三乙氧基硅烷(PTES)引入复合硅源。李尚鸿^[44]选用 PTES 和 TEOS 通过复合共聚制备二氧化硅气凝胶。当硅源 $m(\text{TEOS}):m(\text{PTES})=4:6$ 时,制备的气凝胶具有低密度、高孔隙率等特点,平均孔径为 12.87 nm,比表面积为 487.34 m²/g。当 PTES 比例较大时,气凝胶的力学性能得到明显改善,这是因为只有 PTES 含量较高时,其在水解缩聚过程中才能成功与 TEOS 较大程度地缩合共聚,PTES 含有的丙基才会参与到气凝胶骨架中从而使力学性能增强。

将二甲基二乙氧基硅烷或二氯二甲基硅烷引入复合硅源,也能起到改进气凝胶疏水性的效果。姜洪义等^[45]以 TEOS 和二甲基二乙氧基硅烷为共混前驱体,通过二者的共水解缩聚反应,将疏水基团引入二氧化硅网络结构中,不仅增加了二氧化硅气凝胶薄膜的疏水性,还使其具有低折射率。F.Ebrahimi 等^[46]利用 TEOS 和二氯二甲基硅烷为共同硅源,合成二氧化硅气凝胶颗粒,与 TEOS 制备的亲水性气凝胶相比,后者的加入使得二氧化硅气凝胶颗粒具有疏水性、粒径减小。

2.2 功能性基团的引入

复合硅源选择中的另一种策略,是引入功能性模块。利用一些含功能性有机基团或化学基团,对三维网络结构的表面进行取代和接枝,针对不同的应用范围来制备功能性二氧化硅气凝胶。这是在制备单一硅源气凝胶基础之上产生的,所谓功能性是赋予气凝胶新的特性,由于目前相关类文献种类很多,

很难界定其功能性范围,为区别疏水性功能基团,这里主要针对在其他应用上的介绍,如吸附、催化剂载体或其他特性等功能应用。

马丽蓉等^[10]以 TEOS 和 3-氨丙基三乙氧基硅烷为复合硅源,在反应交联过程中加入异氰酸酯,通过溶胶-凝胶法和常压干燥法制得块状结构的二氧化硅气凝胶,3-氨丙基三乙氧基硅烷引入的氨基与异氰酸酯反应交联增强气凝胶的骨架,最终在气凝胶表面形成一层均匀聚合物。所得气凝胶孔隙结构均匀,具有较大的比表面积,并且利用块状二氧化硅气凝胶作为载体,通过银的负载在催化对硝基苯酚还原为对氨基苯酚时具有良好的效果。

Enikő Györi 等^[47]采用 DMDMS 与 TMOS 为复合硅源,超临界 CO₂ 萃取功能化二氧化硅气凝胶,用于香料植物中香气物质的选择性吸附。研究发现通过利用复合硅源为共前驱体优化硅烷的结构来适应吸附剂的特殊需要,DMDMS 的接枝为二氧化硅气凝胶孔隙吸附香气物质时具有收缩功能,进而使孔隙与吸附层相对应。在与传统乙醇浸渍法对比时,实验显示超临界萃取的二氧化硅气凝胶吸附效率较高,同时这也为其他不可吸附成分的研究提供了新的思路。

Y.Tian 等^[48]通过利用三乙氧基硅丙胺和 TEOS 为混合硅源,真空冷冻干燥条件下制备有机-无机混合二氧化硅气凝胶,通过三乙氧基硅丙胺引入有机功能性基团使其具有较好的萃取性能。三乙氧基硅丙胺作为有机硅烷偶联剂与 TEOS 为共前驱体,硅烷偶联剂接枝二氧化硅气凝胶明显提高多环芳烃的萃取效率。而相比于市面上报道的,有机-无机混合二氧化硅气凝胶具有更好的灵敏度、重复使用性、萃取时间短、使用寿命长等特点。

Liu Yuetao 等^[49]以 TEOS 和 2,5-二乙基三甲氧基硅烷噻吩(DVTHP)为复合硅源,采用溶胶-凝胶法和常压干燥制备二氧化硅气凝胶,成功将噻吩单元引入二氧化硅气凝胶中,而引入的噻吩单元可提高二氧化硅气凝胶的吸附性能,在废水处理中可以选择性地吸收有机溶剂。噻吩桥联的二氧化硅气凝胶具有大的比表面积(834 m²/g),平均孔径为 17.84 nm,最大孔容为 3.72 cm³/g。

3 总结与展望

本文重点综述了二氧化硅气凝胶硅源选择的国内外研究进展。气凝胶作为一种极轻的纳米多孔非

晶态材料,在航空航天、隔热系统、吸附、催化等领域具有良好的应用前景。通过对单一硅源和复合硅源的研究进展的总结,能够看出硅源的选择不同导致所制备的二氧化硅气凝胶的结构和性能有很大差异。单一硅源中的不同,在于前驱体水解后除了缩聚所用的羟基以外,自身所带有的不可水解烷基基团增加了羟基基团的位阻效应,使得最终制得的气凝胶力学性能较差、结构简单,很大程度上限制了其应用。复合硅源利用共前驱体制备疏水性和功能性二氧化硅气凝胶力学性能优异,疏水性共前驱体的引入相比单一硅源增加的改性步骤,大大节省了后处理时间,而且节省生产的成本,对工业化生产具有推动作用。功能性基团的引入是复合硅源在制备功能性二氧化硅气凝胶的另一范畴,使其在特殊应用方面具有突出性,并且对开发新型的二氧化硅气凝胶具有指导性意义。笔者结合企业产业化的实际工作,对硅源做了系统梳理,以期对产业化的工艺选择有所借鉴。另外还对硅源选择的研究现状做了探讨。

1)从原材料价格方面来看,硅源当中水玻璃较便宜,但是其制备的气凝胶性能较差,若能在满足气凝胶使用性能基础上,进一步降低其生产成本,系统研究其产业化的工艺技术,对推动其工业化生产有很大的指导意义。

2)硅醇盐为前驱体目前研究较多,工艺技术相对成熟。不同种类的硅醇盐在制备气凝胶过程当中,需对其过程控制因素进行研究,实现气凝胶网络结构的精准控制;而选择硅醇盐制备过程中,除了成本问题,还要保证气凝胶生产过程中更加清洁、安全,以及降低副产物对人体的伤害。

3)复合硅源中疏水基团和功能性基团的引入可以获得新型二氧化硅气凝胶,而优化制备工艺和前驱体的不同配比对气凝胶的性能有很大影响,尤其是对产业化工艺技术提出更严格的要求;开发更多元化的二氧化硅气凝胶,增加其种类和不同领域的应用,加强对气凝胶结构的准确把控,实现其功能多样化以及成本最低化。

参考文献:

- [1] 赵洪凯,许亚军.硅气凝胶增强增韧的研究进展[J].无机盐工业,2019,51(1):12-15.
- [2] Ji X,Zhou Q,Qiu G,et al.Preparation of monolithic silica-based aerogels with high thermal stability by ambient pressure drying[J].Ceramics International,2018,44(11):11923-11931.
- [3] He S,Li Z,Shi X,et al.Rapid synthesis of sodium silicate based hydrophobic silica aerogel granules with large surface area[J].Advanced Powder Technology,2015,26(2):537-541.
- [4] 梁玉莹,吴会军,游秀华,等.纤维改善SiO₂气凝胶的力学和隔热性能研究进展[J].硅酸盐通报,2017,36(4):1216-1222.
- [5] 任富建,杨万吉,张蕊,等.疏水二氧化硅气凝胶的常压制备及性能研究[J].无机盐工业,2015,47(10):38-40.
- [6] 罗隼,姜勇刚,冯军宗,等.常压干燥制备SiO₂气凝胶复合材料研究进展[J].材料导报,2018,32(5):780-787.
- [7] Cuce E,Cuce P M,Wood C J,et al.Toward aerogel based thermal superinsulation in buildings:A comprehensive review[J].Renewable and Sustainable Energy Reviews,2014,34:273-299.
- [8] 舒心,刘朝辉,丁逸栋,等.纳米SiO₂气凝胶的制备及保温隔热应用研究进展[J].材料导报,2018,32(5):788-795.
- [9] Khedkar M V,Somvanshi S B,Humbe A V,et al.Surface modified sodium silicate based superhydrophobic silica aerogels prepared via ambient pressure drying process[J].Journal of Non-Crystalline Solids,2019,511:140-146.
- [10] 马丽蓉,冯金,魏巍,等.银负载硅基气凝胶催化剂及催化还原对硝基苯酚性能研究[J].无机盐工业,2019,51(2):84-87.
- [11] Talebi Z,Soltani P,Habibi N,et al.Silica aerogel/polyester blankets for efficient sound absorption in buildings[J].Construction and Building Materials,2019,220(30):76-89.
- [12] 马昊.SiO₂气凝胶吸附及毛细凝聚研究和力学性能模拟[D].绵阳:西南科技大学,2018.
- [13] Wang Linbin,Song Guomin,Guo Ruilu,et al.Enhancing aerogel mechanical properties with incorporation of POSS[J].Ceramics International,2019,45(12).Doi:https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.04.176.
- [14] Sai H,Fu R,Xing L,et al.Surface modification of bacterial cellulose aerogels' web-like skeleton for oil/water separation[J].Acs Applied Materials & Interfaces,2015,7(13):7373.
- [15] Zou W,Wang X,Wu Y,et al.Opacifier embedded and fiber reinforced alumina-based aerogel composites for ultra-high temperature thermal insulation[J].Ceramics International,2019,45(1):644-650.
- [16] 魏鹏涛,闫共芹,赵冠林,等.二氧化硅气凝胶复合隔热材料研究进展.无机盐工业,2016,48(10):1-6.
- [17] Stojanovic A,Zhao S,Angelica E,et al.Three routes to superinsulating silica aerogel powder[J].Journal of Sol-Gel Science and Technology,2019.Doi:10.1007/s10971-018-4879-4.
- [18] 许维维,杜艾,周斌,等.一种以二氧化硅为主要成分的均匀金属氧化物/二氧化硅复合气凝胶的简易制备方法[J].稀有金属材料与工程,2016,45(S1):530-535.
- [19] 段远源,林杰,王晓东,等.二氧化硅气凝胶的气相热导率模型分析[J].化工学报,2012,63(S1):54-58.
- [20] 李金,赵高凌,赵嫦,等.常压干燥条件下基于甲基三甲氧基硅烷的二氧化硅气凝胶膜制备[J].稀有金属材料与工程,2016,45(S1):518-521.
- [21] 何飞,骆金,李亚,等.纤维素/氧化硅有机-无机杂化复合气凝胶的研究进展[J].哈尔滨工业大学学报,2017,49(5):1-9.
- [22] 沈晓冬,吴晓栋,孔勇,等.气凝胶纳米材料的研究进展[J].中

- 国材料进展, 2018, 37(9): 671–680, 692.
- [23] Xu Chao, Shen Jun, Zhou Bin. Ultralow density silica aerogels prepared with PEDS [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2009, 355(8): 492–495.
- [24] Schwertfeger F, Frank D, Schmidt M. Hydrophobic waterglass based aerogels without solvent exchange or supercritical drying [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1998, 225(1): 24–29.
- [25] 翟界秀, 杨大令, 韩俊南. 碱性催化剂对 SiO_2 气凝胶性能的影响研究 [J]. *功能材料*, 2019, 50(2): 2184–2188, 2193.
- [26] 王美月, 周小芳. 干燥控制化学添加剂对 SiO_2 气凝胶结构和性能的影响 [J]. *建筑技术*, 2017, 48(10): 1105–1108.
- [27] Yang R, Wang X, Zhang Y, et al. Facile synthesis of meso-porous silica aerogels from rice straw ash-based biosilica via freeze-drying [J]. *Bio Resources*, 2019, 14(1): 87–98.
- [28] Terzioğlu P, Teme T M, İkizler B K, et al. Preparation of nanoporous silica aerogel from wheat husk ash by ambient pressure drying process for the adsorptive removal of lead from aqueous solution [J]. *Journal of Bioprocessing & Biotechniques*, 2018, 08(1). Doi: 10.4172/2155-9821.1000315.
- [29] Xia T, Yang H, Li J, et al. Synthesis and physicochemical characterization of silica aerogels by rapid seed growth method [J]. *Ceramics International*, 2019, 45(6): 7071–7076.
- [30] Xia T, Yang H, Li J, et al. Tailoring structure and properties of silica aerogels by varying the content of the Tetramethoxysilane added in batches [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2019, 280: 20–25.
- [31] 王美月. 二氧化硅气凝胶及其复合材料的制备与性能研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2016.
- [32] 李可. 二氧化硅气凝胶及其复合材料的常压干燥制备与性能研究 [D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2018.
- [33] Chao X, S Jun and Z Bin. Ultralow density silica aerogels prepared with PEDS [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2009, 355(8): 492–495.
- [34] 江国栋, 沈晓冬, 腾凯明, 等. 聚多硅氧烷为硅源的无裂痕块状气凝胶制备 [J]. *南京工业大学学报: 自然科学版*, 2011, 33(3): 33–37, 57.
- [35] Farsad A, Ahmadpour A, Bastami T R, et al. Synthesis of strong silica aerogel by PEDS at ambient conditions for adsorptive removal of para-dichlorobenzene from water [J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2017, 84(2): 246–257.
- [36] Shao Z D, He X, Cheng X, et al. A simple facile preparation of methyltriethoxysilane based flexible silica aerogel monoliths [J]. *Materials Letters*, 2017, 204: 93–96.
- [37] He S, Chen X. Flexible silica aerogel based on methyltrimethoxysilane with improved mechanical property [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2017, 463: 6–11.
- [38] 陈宇卓, 欧忠文, 刘朝辉. 甲基三甲氧基硅烷改性水玻璃基自疏水 SiO_2 气凝胶的制备 [J]. *硅酸盐学报*, 2018, 46(4): 511–517.
- [39] 李晓雷, 何健, 胡志鹏, 等. 超弹性 SiO_2 气凝胶的制备及其吸附有机溶剂和重金属性能研究 [C]//中国溶胶-凝胶学术研讨会暨国际论坛论文集. 天津: 天津大学, 2016: 59.
- [40] 李治. 增韧疏水性二氧化硅气凝胶制备及燃烧性能研究 [D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2017.
- [41] 曲康, 浦群, 单国荣. 有机-无机杂化柔性硅气凝胶的制备与表征 [J]. *化工学报*, 2014, 65(1): 346–351.
- [42] 周俊伶, 史明佳, 龙丹, 等. 聚酯纤维增韧二氧化硅气凝胶的制备及其性能 [J]. *功能材料*, 2018, 49(10): 10150–10154.
- [43] Wang J T, Wang H. Ultra-hydrophobic and mesoporous silica aerogel membranes for efficient separation of surfactant-stabilized water-in-oil emulsion separation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 212: 597–604.
- [44] 李尚鸿. 原位补强的 PTES/TEOS 共聚二氧化硅气凝胶复合材料的制备与性能研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2017.
- [45] 姜洪义, 郑威, 海鸥, 等. 低折射率疏水 SiO_2 薄膜的制备和表征 [J]. *材料科学与工程学报*, 2017(2): 58–61.
- [46] Ebrahimi F, Farazi R, Karimi E Z, et al. Dichlorodimethylsilane mediated one-step synthesis of hydrophilic and hydrophobic silica nanoparticles [J]. *Advanced Powder Technology*, 2017, 28(3): 932–937.
- [47] Enikő Györi, Varga A, István Fábrián, et al. Supercritical CO_2 extraction and selective adsorption of aroma materials of selected spice plants in functionalized silica aerogels [J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2019, 148: 16–23.
- [48] Tian Y, Feng J, Wang X, et al. An organic-inorganic hybrid silica aerogel prepared by co-precursor method for solid-phase microextraction coating [J]. *Talanta*, 2018. Doi: 10.1016/j.talanta.2018.10.056.
- [49] Liu Yuetao, Sun Jiawen, Yuan Junguo, et al. A type of thiophene-bridged silica aerogel of high absorption capacity for organic solvents and oil pollutants [J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2018. Doi: 10.1039/C8QI00360B.