

## 技术进展

## 二氧化硅气凝胶的研究进展

姜小青

(国家知识产权局专利局专利审查协作北京中心, 北京 100160)

**摘要:** 介绍了二氧化硅 ( $\text{SiO}_2$ ) 气凝胶的发展历程, 总结了  $\text{SiO}_2$  气凝胶的制备方法和应用, 从疏水化、增强改性、掺杂改性等几个方面介绍了  $\text{SiO}_2$  气凝胶的研究进展。

**关键词:** 二氧化硅气凝胶; 疏水; 增强; 掺杂

中图分类号: TQ427

文献标志码: A

文章编号: 1008-1100 (2020) 09-0042-05

DOI: 10.19482/j.cn11-3237.2020.09.10

## Research progress of silica aerogel

JIANG Xiao-qing

(Patent Examination Cooperation Beijing Center, State Intellectual Property Office Patent Office,  
Beijing 100160, China)

**Abstract:** The history of silica aerogel was introduced. The preparation methods and application of silica aerogel were summarized, and the research progress of silica aerogel was introduced from aspects of hydrophobicity, toughening modification and doping modification.

**Key words:** silica aerogel; hydrophobicity; toughening; doping

二氧化硅 ( $\text{SiO}_2$ ) 气凝胶是一种以气体为分散介质的凝胶材料, 是由胶体粒子相互聚结构成的一种结构可控的轻质纳米多孔固态材料, 具有连续的三维网络结构, 其固体相和孔隙结构均为纳米量级, 孔隙率可高达 80%~99.8%, 比表面积可至 1000  $\text{m}^2/\text{g}$  以上, 密度低达 3  $\text{kg}/\text{m}^3$ , 是目前密度最小、隔热性能最好的固态材料。由于其具有透明度高、隔热性能好、密度小、介电常数低、耐高温等特性,  $\text{SiO}_2$  气凝胶在诸多领域应用广泛<sup>[1~3]</sup>。

1  $\text{SiO}_2$  气凝胶的发展历程

1931 年, 美国斯坦福大学的 Kistler 等采用水玻璃为原料, 通过溶胶-凝胶法, 利用盐酸为催化剂, 采用乙醇超临界干燥的方法制备了世界上第一块高度透明的  $\text{SiO}_2$  气凝胶<sup>[4]</sup>。1962 年, 法国 Teichner 等以正硅酸甲酯 (TMOS) 为硅源前驱体, 以甲醇作为反应溶剂, 采用一步催化和超临界干燥的方法制备出了  $\text{SiO}_2$  气凝胶, 进一步简化了

气凝胶的制备过程<sup>[5]</sup>。1985 年, 美国 Berkely 等首次选用毒性远小于 TMOS 的正硅酸乙酯 (TEOS) 作为制备前驱体, 并以  $\text{CO}_2$  取代乙醇作为干燥介质, 使用超临界干燥的方法制备出了具备同等质量的  $\text{SiO}_2$  气凝胶。该改进大大降低了原料的毒性和干燥操作的危险性, 极大的推进了  $\text{SiO}_2$  气凝胶材料的发展<sup>[6~7]</sup>。1995 年, 日本科学家 Yokogawa 等使用三甲基硅烷取代基对醇凝胶进行改性, 然后进行  $\text{CO}_2$  超临界干燥来制备疏水性  $\text{SiO}_2$  气凝胶, 经甲基取代的  $\text{SiO}_2$  气凝胶具有优异的抗湿性, 在耐湿性测试后仍保持稳定的密度、尺寸和透明度<sup>[8]</sup>。同年, 德国巴斯夫公司发明了以硅酸钠为硅源制备的直径为 2~6 mm 的  $\text{SiO}_2$  气凝胶珠粒, 其导热系数低于 0.016  $\text{W}/\text{mK}$ <sup>[9]</sup>。

国内第一个从事气凝胶研究的是同济大学的波尔固体物理研究所。从 1993 年开始, 该研究所和德国维尔兹堡大学物理所合作, 经历 20 多年的努力, 对  $\text{SiO}_2$  气凝胶和多组分气凝胶均进行了比较

收稿日期: 2020-08-17

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net  
作者简介: 姜小青 (1985-), 女, 助理研究员, 主要从事专利实质审查工作。

深入的研究。浙江纳诺科技有限公司、广东埃力生高新科技有限公司、国防科学技术大学等开发了国产  $\text{SiO}_2$  气凝胶产品<sup>[10]</sup>。

## 2 $\text{SiO}_2$ 气凝胶的制备方法

### 2.1 溶胶-凝胶化过程

溶胶-凝胶法是制备  $\text{SiO}_2$  气凝胶前身——湿凝胶的主要方法, 其中包括了两个过程-水解反应与缩聚反应。首先硅源在溶剂和水中, 在催化剂的作用下发生水解, 生成微小的固体球粒, 由于固体球粒粒径小, 表面能高, 从而自发地凝聚, 从而形成凝胶<sup>[11]</sup>。

### 2.2 老化过程

在湿凝胶初步形成之后, 里面含有可以继续水解的基团, 此时的凝胶并不十分稳固, 随着时间的延长, 这些基团继续反应, 使凝胶颗粒之间的连接更为紧密, 交联程度更高, 机械性能更好<sup>[11]</sup>。凝胶的老化特指在形成凝胶之后, 将其持续浸入含有前驱体的溶剂中, 混合溶液中的溶胶颗粒和小凝胶团进一步聚集并相互粘附, 并由此延伸到整个凝胶网络的过程<sup>[12]</sup>。一般老化后的凝胶采用醇类溶剂和烷类溶剂洗涤, 以便从孔中除去剩余的水。

### 2.3 干燥过程

经过上面两步的  $\text{SiO}_2$  湿凝胶骨架已经具有了一定的强度, 在骨架之间的间隙中充满着以水和乙醇为主的溶剂, 需要通过干燥将溶剂去除, 使空气充满骨架之间的间隙, 从而使之成为真正的气凝胶<sup>[11]</sup>。气凝胶的干燥过程是决定  $\text{SiO}_2$  气凝胶质量的关键过程, 也是影响气凝胶孔隙结构的关键因素。纳米孔洞结构决定了  $\text{SiO}_2$  气凝胶的主要性能, 一般由溶胶-凝胶工艺获得的湿凝胶, 由于其内部纳米孔洞和凝胶骨架之间的溶剂存在界面张力作用, 在干燥过程中会造成凝胶骨架的收缩和坍塌。因此, 避免干燥过程中由于毛细管力导致纳米孔洞结构塌陷是制备  $\text{SiO}_2$  气凝胶的技术核心所在<sup>[13]</sup>。

#### 2.3.1 超临界干燥

超临界干燥是最先被应用于气凝胶干燥的技术, 也是目前效果最好的气凝胶干燥方式之一, 它的优点是能很好地解决凝胶过程中开裂的问题。超临界干燥的原理是: 通过人工控制将环境压力和温度调节至达到或者超过液体溶剂的超临界值, 此时液体溶剂将从液态直接转变为气态, 中间不必经历气液状态, 能很好的克服表面张力, 达到干燥效

果, 此方法能较好的保持其原有的网络骨架结构不坍塌, 使之得到较为完整的气凝胶样品<sup>[14]</sup>。但超临界干燥也存在如下缺点: 超临界干燥设备多为合金钢材料, 对压力控制有很高要求, 导致设备成本较高; 由于是高温高压工艺, 操作较为危险; 干燥介质多为醇类有机溶剂, 具有易燃性<sup>[15]</sup>。

#### 2.3.2 常压干燥

常压干燥是根据气凝胶发展而衍生出来的新干燥方法, 它相对于超临界干燥更为安全、简单和节省成本。常压干燥的原理是用一种低表面张力的溶剂替换凝胶中的孔隙溶液, 避免其破坏气凝胶空间结构。常压干燥的缺点是: 由于溶剂还是会有一定的表面张力, 还是有可能引起结构坍塌<sup>[16~17]</sup>。

#### 2.3.3 冷冻干燥

冷冻干燥的原理是通过低温低压的外部条件, 将凝胶纳米孔径里面的气-液界面变成气-固界面, 避免凝胶纳米孔径里面产生毛细管力的弯液面, 减小毛细管力对凝胶骨架结构的影响。冷冻干燥的缺点是: 干燥的过程比较长, 同时因为气-固的转变很容易引起冷冻收缩, 导致凝胶的骨架结构遭到破坏<sup>[18]</sup>。

## 3 $\text{SiO}_2$ 气凝胶的应用

### 3.1 隔热材料

气凝胶的热导率主要由固态传导、气态传导和辐射传热构成。由于  $\text{SiO}_2$  气凝胶独特的多孔结构, 内部的空气所对应的气态传热所占比例很小。固态传导的方式又可以分为电子传递与晶格振动, 而  $\text{SiO}_2$  气凝胶的基底材料中所含有的自由电子很少, 单个  $\text{SiO}_2$  分子连接处又阻碍了晶格的振动, 所以固态传导也可以忽略不计, 因此辐射传热是  $\text{SiO}_2$  气凝胶的主要传热手段。而由于  $\text{SiO}_2$  气凝胶内的气孔均为纳米级气孔, 而且材料本身的体积密度非常低, 材料内部气孔壁数目近似“无穷多”, 每一个气孔壁来都有遮热板的作用, 因而产生近于“无穷多遮热板”的效应, 将辐射传热下降到最低极限<sup>[11,19]</sup>。因此,  $\text{SiO}_2$  气凝胶可作为良好的隔热材料被广泛应用。Kajikawa 等<sup>[20]</sup>以  $\text{SiO}_2$  气凝胶和硅系粘合剂作为内燃机的隔热涂层, 发现其具有优异的隔热性和力学强度。

### 3.2 隔音材料

$\text{SiO}_2$  气凝胶作为纳米多孔材料, 当声音在气凝胶中传播时, 首先会进入其纳米孔中,  $\text{SiO}_2$  气

凝胶的三维网络结构会使声波在里面多次折返、碰撞和反射。另外, 声波在纳米孔洞中会和空气、孔壁等产生摩擦, 这都会延迟声音的传播, 也会造成极大的音损。因此,  $\text{SiO}_2$  气凝胶可以作为很好的隔音和延迟声音的材料<sup>[13]</sup>。陆纪互<sup>[21]</sup>将  $\text{SiO}_2$  气凝胶作为消音材料填充与装饰板材中, 使得板材具有良好的隔音效果。

### 3.3 吸附催化材料

由于  $\text{SiO}_2$  气凝胶独特的纳米多孔三维网络结构和超细颗粒、高孔隙率、高比表面积、低密度等特性, 使得它具有很强的吸附性, 可作为吸附剂使用。此外, 一方面由于  $\text{SiO}_2$  气凝胶具有超高的孔隙率 (大于 90%), 可以作为优良的催化剂载体, 另一方面由于其本身具有良好的催化性能, 所以它作为新型催化剂或催化剂载体也具有很好的应用价值<sup>[18]</sup>。王美兰等<sup>[22]</sup>采用由柠檬酸接枝的壳聚糖与硅酸溶液在硅烷偶联剂的催化下复合得到双亲型  $\text{SiO}_2$  气凝胶复合材料, 将其用于废水处理具有较好的应用效果。

## 4 $\text{SiO}_2$ 气凝胶的研究进展

由于  $\text{SiO}_2$  气凝胶在水解过程中引入的大量硅羟基并不能完全交联, 残留的羟基将使  $\text{SiO}_2$  气凝胶具有亲水性质, 使其在吸水或吸湿之后易造成气凝胶网络结构的膨胀与破裂。另外, 由于纯的  $\text{SiO}_2$  气凝胶具有珍珠链状的纳米网络结构和超高的孔隙率, 并且  $\text{SiO}_2$  粒子之间的连接面积小, 导致  $\text{SiO}_2$  气凝胶存在如力学强度较低、易碎等缺点。因此, 纯的  $\text{SiO}_2$  气凝胶通常难以单独使用, 为了满足实际使用需求, 通常需要对  $\text{SiO}_2$  气凝胶进行增强、修饰或者改性。

### 4.1 疏水化

刘光武等<sup>[23]</sup>以水玻璃为硅源, 经乙醇溶剂替换及六甲基二硅醚和盐酸的混合液对  $\text{SiO}_2$  湿凝胶表面基团改性后, 常压干燥制备出低密度、高比表面积、超疏水、低热导率的高性能  $\text{SiO}_2$  气凝胶块体。

Cui 等<sup>[24]</sup>以 TEOS 为硅源, 盐酸、氨水分别作水解、凝胶催化剂, MTMS 为改性剂, 经溶胶-凝胶和超临界干燥制得疏水  $\text{SiO}_2$  气凝胶, 接触角为  $150^\circ$ 。

Lin 等<sup>[25]</sup>以 TEOS 为硅源, 苯基三乙氧基硅烷 (PTES) 为改性剂, 通过酸碱两步催化溶胶-凝

胶和超临界干燥制得疏水  $\text{SiO}_2$  气凝胶。发现当  $n(\text{PTES}) : n(\text{TEOS}) = 0.7$  时, 接触角为  $154^\circ$ 。

强怡星等<sup>[26]</sup>以 TEOS 为主要硅源, 以三甲基氯硅烷 (TMCS) 和  $\gamma$ -缩水甘油基丙基三甲氧基硅烷 (KH560) 作为改性硅源, 采用溶胶-凝胶法制备了二氧化硅气凝胶。发现改性后  $\text{SiO}_2$  气凝胶的接触角由  $27^\circ$  提升至  $130^\circ$ 。

刘自力等<sup>[27]</sup>以 TEOS 为硅源, 采用二甲基甲酰胺 (DMF) 作为 pH 调节剂形成凝胶, 再利用六次甲基四胺、DMF 和乙醇的混合溶液浸泡凝胶进行改性, 接着换上表面张力较小的有机溶剂浸泡, 最后在常压下干燥获得超疏水  $\text{SiO}_2$  气凝胶。

李治等<sup>[28]</sup>以 MTMS、表面活性剂、醇和去离子水作为前驱体溶液, 经酸-碱催化后常压干燥得到了接触角为  $144.7^\circ$  的疏水性块体  $\text{SiO}_2$  气凝胶。

周艺峰等<sup>[29]</sup>通过在  $\text{SiO}_2$  气凝胶表面接枝三甲氧基硅氧基, 实现对其疏水性改性, 改性后  $\text{SiO}_2$  气凝胶的接触角提升至  $144.7^\circ$ 。

姚栋嘉等<sup>[30]</sup>采用反复多次快速升降压超临界干燥的方法制备了疏水性  $\text{SiO}_2$  气凝胶毡, 大大缩短了气凝胶的干燥时间, 降低了生产成本, 所得产品的接触角可提升至  $135^\circ$ 。

### 4.2 增强改性

Sun 等<sup>[31]</sup>以聚乙烯醇 (PVA) 凝胶作为骨架, 用溶胶-凝胶法将  $\text{SiO}_2$  气凝胶附着在 PVA 骨架上, 制备出的复合材料具有良好的耐烧蚀性能, 可承受 15MPa 左右的压力。

Cai 等<sup>[32]</sup>以 TEOS 和甲基三甲氧基硅烷为硅源, 细菌纤维素作为增强相, 通过两步酸碱催化凝胶、整体成型工艺制备出含双硅源组分, 互穿网络结构的细菌纤维素/ $\text{SiO}_2$  气凝胶复合材料。该复合材料不易破碎, 热稳定性较高。

Zhao 等<sup>[33]</sup>将绿色、生态的果胶与  $\text{SiO}_2$  气凝胶复合, 使两者形成了三维纳米互穿网络, 制得的  $\text{SiO}_2$  气凝胶复合材料强度高、刚度大、热导率低、不易破碎。

Zhao 等<sup>[34]</sup>将纳米原纤化纤维素 (NFC) 与甲基三甲氧基硅烷溶胶复配, 使其制得甲烷硅基化 NFC 支架, 并浸渍  $\text{SiO}_2$  溶胶, 经凝胶化和超临界干燥制得多尺度、多层级、介/大孔结构可控、互穿网络结构的  $\text{SiO}_2$ /NFC 复合材料。该复合材料不易破碎, 具有较好的综合性能。

高文杰等<sup>[35]</sup>以 TEOS 为硅源, 聚酰亚胺 (PI)

纤维为增强相, 采用溶胶-凝胶和超临界干燥工艺制备出 PI 纤维增强  $\text{SiO}_2$  气凝胶复合材料。在 PI 纤维质量分数为 3% 时, 气凝胶密度为  $0.13 \text{ g/cm}^3$ , 比表面积高达  $997 \text{ m}^2/\text{g}$ , 平均孔径为  $18.2 \text{ nm}$ , 导热系数为  $0.0291 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ , 抗压强度为  $0.21 \text{ MPa}$ 。

冯坚等<sup>[36]</sup>采用先制备无机陶瓷纤维预制件, 再将十六烷基三甲基溴化铵改性过的  $\text{SiO}_2$  溶胶浸渍入纤维预制件中, 后经凝胶老化和常压干燥的方式制备得到了耐高温的纤维增强  $\text{SiO}_2$  气凝胶复合隔热材料。

张学同等<sup>[37]</sup>将具有多功能基团的线性有机硅氧烷聚合物制成纺丝溶液, 采用湿法纺丝法, 将纺丝溶液注入碱性凝固浴获得  $\text{SiO}_2$  凝胶纤维, 再进行干燥处理, 获得  $\text{SiO}_2$  气凝胶纤维。所得产品具有热导率低、可纺性强, 透明度可调, 疏水性可控的特点。

王红洁等<sup>[38]</sup>以硅氧烷溶胶为原料, 将短切碳纤维均匀分散在硅溶胶中, 构筑成由溶胶粘结的多孔碳纤维骨架, 再将碳纤维骨架固化、裂解, 得到柔性  $\text{SiO}_2$  气凝胶。该方法制备的  $\text{SiO}_2$  气凝胶克服了传统  $\text{SiO}_2$  脆性的缺陷, 具有良好的柔性。

#### 4.3 掺杂改性

Kehrle J 等<sup>[39]</sup>将硅纳米晶与  $\text{SiO}_2$  气凝胶复合并在两相间产生共价键连接, 制得的复合材料具有透明和光致发光效应, 使其在传感方面具有十分广泛的应用。

Li 等<sup>[40]</sup>利用聚合物与  $\text{SiO}_2$  气凝胶间的静电相互作用制备出具有静电相界面的涂层型  $\text{SiO}_2$  气凝胶复合材料。该复合材料不仅载荷传递能力强, 还具有较高的界面热阻, 兼具高强和低导热等优异特性。

Li 等<sup>[41]</sup>采用 TEOS 为硅源和壳聚糖为前驱体, 将 TEOS 溶液和壳聚糖溶液混合并搅拌均匀, 经老化、水解和冷冻干燥制得壳聚糖- $\text{SiO}_2$  气凝胶。复合气凝胶为纳米多孔结构, 比表面积可达  $618 \text{ m}^2/\text{g}$ , 孔体积可达  $1.43 \text{ cm}^3/\text{g}$ , 壳聚糖的骨架支撑作用使得复合气凝胶具有较高的抗压强度和近  $300^\circ\text{C}$  的热稳定性, 同时疏水处理使复合气凝胶的水接触角可达  $137^\circ$ 。

王少伟等<sup>[42]</sup>将采用 KH550 表面改性后的  $\text{SiO}_2$  气凝胶与粘结剂醋酸乙烯-乙烯共聚乳液混合, 在超声波的作用下将玻璃纤维针刺棉浸入混合

液中, 制备了  $\text{SiO}_2$  气凝胶/玻纤棉复合材料。产品兼具良好的导热性能和力学强度。

张国如<sup>[43]</sup>利用原位生长技术, 制备了碳酸钙-硅酸钙- $\text{SiO}_2$  气凝胶多层复合隔热材料, 所得到的材料结构稳定, 而且拥有很好的隔热性能。

冯坚等<sup>[44]</sup>采用聚乙烯基聚甲基硅氧烷增强杂化  $\text{SiO}_2$  气凝胶, 得到的气凝胶力学性能良好、热导率低、比表面积高, 具有良好的应用前景。

## 5 结束语

$\text{SiO}_2$  气凝胶作为一种新型轻质多孔纳米材料, 具有许多特殊的物理和化学性质, 在热学、声学 and 催化等诸多方面具有优异的性能。但其也存在制备成本高、周期长、工艺复杂、疏水性差、韧性不足和强度低等需要不断改善的地方。因此, 开发低成本的工业化生产技术, 提升其柔韧型、疏水性、强度等性能, 制备兼具轻质、高强、低导热和耐温变等多种优异性能的  $\text{SiO}_2$  气凝胶复合材料是未来的主要发展趋势。

## 参考文献

- [1] 张勇. 常压干燥制备  $\text{SiO}_2$  气凝胶[D]. 长沙: 国防科学技术大学, 2004.
- [2] 同小刚, 王芬, 冯海涛, 等. 二氧化硅气凝胶的制备和应用研究[J]. 材料导报, 2006, 20(5): 24-27.
- [3] Aerogels, Andreas Emmerling. Aerogels[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1992, 75, 2027.
- [4] Kistler S S. Coherent expanded aerogels and jellies[J]. Nature, 1931, 127(3211): 741.
- [5] Teichner S J, Nicolaon A, Vicarini M A, et al. Inorganic oxide aerogels[J]. Advances in Colloid & Interface Science, 1976, 5(3): 245-273.
- [6] Tewari P H, Hunt A J, Lofftus K D. Ambient-temperature supercritical drying of transparent aerogels[J]. Materials Letters, 1985, (3): 363-367.
- [7] 秦慧元. 二氧化硅气凝胶材料的研究进展[J]. 科协论坛(下半月), 2013(1): 40-43.
- [8] Yokogawa H, Yokoyama M. Hydrophobic silica aerogels[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1995, 186(2): 23-29.
- [9] Herrmann G, Iden R, Mielke M, et al. On the way to commercial production of silica aerogel[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1995, 186: 380-387.
- [10] Zhang Hexin, Qiao Yingjie, Zhang Xiaohong, et al. Structural and thermal study of highly porous nanocomposite  $\text{SiO}_2$ -based aerogels[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2010, 356(18/

- 19): 879-883.
- [11] 丁舒怀. 二氧化硅气凝胶的制备及其传热模型的研究[D]. 长沙: 长沙理工大学, 2018.
- [12] 杨镇源. 二氧化硅气凝胶及其复合材料的制备及性能研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2019.
- [13] 张爱满.  $\text{SiO}_2$  气凝胶的快速制备与增韧改性研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2019.
- [14] 胡惠康, 甘礼华, 李光明, 等. 气凝胶的非超临界干燥制备技术[J]. 实验室研究与探索, 2000, 19(2): 33-35.
- [15] Antoine Bisson, Amaud Rigacci, Didier Lecomte, *et al.* Drying of silica gels to obtain aerogels: phenomenology and basic techniques[J]. Drying Technology, 2003, 21(4): 593-628.
- [16] 陈龙武, 张宇星, 甘礼华, 等. 气凝胶的非超临界干燥制备技术[J]. 实验室研究与探索, 2001, 20(6): 54-57.
- [17] 高桂梅. 干燥方式对油页岩灰渣制备  $\text{SiO}_2$  气凝胶性质的影响[J]. 环境工程, 2014(s1): 645-651.
- [18] 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.
- [19] 孙达. 二氧化硅气凝胶及其复合材料的制备工艺的研究[D]. 济南: 济南大学, 2017.
- [20] Kajikawa Y, Kawaguchi A. Heat insulation coating for internal combustion engine, is formed to predetermined thickness on wall surface of combustion chamber, and particles of silica aerogel having particle diameter distributed in predetermined range [P]. JP2018-207934, 2018-11-05.
- [21] 陆纪互. 装饰板材[P]. CN201811235986.5, 2018-10-22.
- [22] 王美兰, 徐海波, 周喆, 等. 一种用于废水处理的双亲型二氧化硅气凝胶复合材料[P]. CN201811635041.2, 2018-12-29.
- [23] 刘光武, 周斌, 倪星元, 等. 二氧化硅气凝胶性能受热过程的影响[J]. 同济大学学报(自然科学版), 2013, 41(7): 1078-1083.
- [24] Cui Sheng, Lin Benlan, Liu Yu, *et al.* Preparation and adsorption property of hydrophobic  $\text{SiO}_2$  aerogels modified by methyl triethoxysilane[J]. Journal of Wuhan University of Technology-Mater, 2011, 26(6): 1079-1083.
- [25] Lin Benlan, Cui Sheng, Liu Xueyong, *et al.* Preparation and adsorption property of phenyltriethoxysilane modified  $\text{SiO}_2$  aerogel[J]. Journal of Wuhan University of Technology-Mater, 2013, 28(5): 916-920.
- [26] 强怡星, 程玉. 复合硅源制备  $\text{SiO}_2$  气凝胶及改性研究[J]. 西安邮电大学学报, 2019, 24(4): 75-80.
- [27] 刘自力, 容春光. 一种超疏水二氧化硅气凝胶的常压制备方法[P]. CN201910270914.2, 2019-04-04.
- [28] 李治, 黄思琪, 武晓旭, 等. 一种可控亲疏水性的块体二氧化硅气凝胶及其制备方法[P]. CN202010326343.2, 2020-04-23.
- [29] 周艺峰, 张健, 陈鹏鹏, 等. 一种用于改性硅橡胶的疏水性二氧化硅气凝胶纳米复合材料及其改性方法[P]. CN202010274090.9, 2020-04-09.
- [30] 姚栋嘉, 张继承, 牛利伟, 等. 利用反复升降压快速制备疏水性二氧化硅气凝胶的方法[P]. CN201911352331.0, 2019-12-25.
- [31] Sun H, Chen D Y, Wang D Q, *et al.* Tough polymer aerogels incorporating a conformal inorganic coating for low flammability and durable hydrophobicity[J]. Applied Materials Interfaces, 2016, 2016(8): 13051-13057.
- [32] Cai Mengmeng, Sameera Shafi, Zhao Yaping. Preparation of compressible silica aerogel reinforced by bacteriabaal cellulose using tetraethylorthosilicate and methyltrimethoxysilane coprecursor[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2018, 481: 622-626.
- [33] Zhao Hanyu, Wim J Malfait, Arnaud Demilecamps, *et al.* Strong, thermally superinsulating biopolymer-silica aerogel hybrids by cogelation of silicic acid with pectin[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2015, 54(48): 14282-14286.
- [34] Zhao Shanyu, Zhang Zheng, Gilles Sèbe, *et al.* Multiscale assembly of superinsulating silica aerogels within silylated nanocellulosic scaffolds: Improved mechanical properties promoted by nanoscale chemical compatibilization[J]. Advanced Functional Materials, 2015, 25: 2326-2334.
- [35] 高文杰, 杨自春, 李昆锋, 等. 聚酰亚胺纤维增强  $\text{SiO}_2$  气凝胶的制备及表征[J]. 材料导报, 2019, 33(2): 714-718.
- [36] 冯坚, 姜勇刚, 杜东轩, 等. 耐高温纤维增强二氧化硅气凝胶隔热复合材料制备方法[P]. CN202010276772.3, 2020-04-10.
- [37] 张学同, 杜煜, 王锦, 等. 透明度与疏水性可调的二氧化硅气凝胶纤维. 制法及应用[P]. CN201911346524.5, 2018-12-24.
- [38] 王红洁, 卢德, 苏磊, 等. 一种由非晶  $\text{SiO}_2$  微米管构筑的柔性二氧化硅气凝胶及其制备方法[P]. CN201811628528.8, 2018-12-28.
- [39] Kehrle J, Purkait T K, Kaiser S, *et al.* Superhydrophobic silicon nanocrystal-silica aerogel hybrid materials: synthesis, properties, and sensing application[J]. Langmuir, 2018, 34(16): 4888-4896.
- [40] Li H, Song L, Fu Y, *et al.* Loads transfer across static electrical phase interfaces in silica aerogel/polymethyl methacrylate composites[J]. Composites Science and Technology, 2017, 138: 169-178.
- [41] Li J, You C, Chen L, *et al.* Dynamics of  $\text{CO}_2$  absorption and desorption processes in alkanolamine with cosolvent polyethylene glycol[J]. Atmospheric Chemistry & Physics Discussions, 2012, 14(1): 953-984.
- [42] 王少伟, 邵亚国. 二氧化硅气凝胶/玻纤棉复合材料导热性的研究[J]. 玻璃纤维, 2019(1): 9-14.
- [43] 张国如. 碳酸钙-硅酸钙-二氧化硅气凝胶多层复合隔热材料及其制备方法[P]. CN201910185863.3, 2019-03-12.
- [44] 冯坚, 王鲁凯, 冯军宗, 等. 聚有机硅氧烷基硅烷增强杂化氧化硅气凝胶及其制备方法[P]. CN201910369926.0, 2019-05-06.