

二氧化硅气凝胶性能受热过程的影响

刘光武^{1,2}, 周斌^{1,2}, 倪星元^{1,2}, 祖国庆^{1,2}

(1. 同济大学 物理科学与工程学院, 上海 200092; 2. 上海市特殊人工微结构材料与技术重点实验室, 上海 200092)

摘要:成功地以水玻璃为硅源,经乙醇溶剂替换及六甲基二硅醚和盐酸的混合液对SiO₂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SiO₂气凝胶块体。SiO₂气凝胶在室温至400℃附近具有稳定的疏水性能,460℃附近气凝胶由疏水型完全转变成亲水型。重点研究了室温至400℃之间, SiO₂气凝胶的微观结构和物理性能受热处理过程的影响。SiO₂气凝胶即使经过400℃高温热处理后,仍能保持优异的疏水性能、较高的比表面积和较低的热导率等。

关键词:二氧化硅气凝胶; 水玻璃; 疏水性; 热导率; 高保温

中图分类号: TQ174

文献标志码: A

Effect of Thermal Process on Microstructure and Physical Properties of Silica Aerogels

LIU Guangwu^{1,2}, ZHOU Bin^{1,2}, NI Xingyuan^{1,2}, ZU Guoqing^{1,2}

(1. Institute of Physical Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Shanghai Key Laboratory of Special Artificial Microstructure Materials and Technology, Shanghai 200092, China)

Abstract: Prepared with sodium silicate precursor, ethanol (EtOH)/ hexamethyldisiloxane (HMDSO)/hydrochloric acid (HCL) as solvent exchange and surface modification agent, the crack-free and high hydrophobic silica aerogel monoliths were obtained. Silica aerogels possessed the superior properties, such as low density, high surface area, high hydrophobicity and low thermal conductivity. Silica aerogel monoliths maintained hydrophobic behavior up to a maximum temperature of 460℃ above which they become hydrophilic. After a thermal process changing from room temperature to 400℃, the final product still remained hydrophobic and presented good performance with the surface area of 530 m² · g⁻¹. Thermal conductivity coefficients of silica aerogel

monoliths changed from 0.025 to 0.049 W · (m · K)⁻¹ as temperature increased from 25℃ to 400℃, an excellent heat insulation effect during thermal process remained.

Key words: silica aerogels; sodium silicate; hydrophobicity; thermal conductivity; high-temperature thermal insulation

具有独特纳米多孔结构的SiO₂气凝胶具备高孔隙率(80%~99%),小孔洞尺寸(1~100 nm),高比表面积(500~1 000 m² · g⁻¹),低密度(0.20~0.03 g · cm⁻³),低热导率0.015 W · (m · K)⁻¹等特点^[1-4]。众多优异的性能使其在催化^[5]、吸附^[6]、Cerenkov探测器^[7]等众多领域得到应用。然而,过高的制备成本制约了其应用的广泛性。近年来, F. Schwertfeger, P. B. Sarawad 等人在降低制备成本的前提下,以水玻璃为硅源,将被修饰剂表面改性后的湿凝胶常压干燥,稳定且快速地获得性能优异SiO₂气凝胶颗粒或块体方向,已取得较大的研究进展^[8-10]。然而, SiO₂气凝胶的物理性能特别是热学、力学特性以及微观结构受热处理过程的影响却较少被报道。随着疏水型保温材料在高温环境下的应用日益广泛,这项研究已显得非常重要。

本文以廉价的水玻璃为硅源,采用相对成本低且安全性高的六甲基二硅醚与盐酸的混合液进行效果较缓和的湿凝胶表面基团改性,然后经常压干燥制备出疏水性能好、热导率低的SiO₂气凝胶块体。本文还对SiO₂气凝胶物理性质(疏水性、力学性能、导热系数)及微观结构等受热处理过程的影响进行了表征分析。SiO₂气凝胶块体热处理前后的表面形貌、比表面积、孔径分布、表面基团及热稳定性等通过扫描电子显微镜、比表面积与孔径分布测试仪、傅立叶红外变换光谱仪、热重分析仪等进行表征测试,导热系数及力学性能随热处理过程的变化则通过瞬

收稿日期: 2012-08-02

基金项目: 国家自然科学基金(51102184, 51172163, 11074189); “十一五”国家科技支撑计划(2009BAC62B02)

第一作者: 刘光武(1985—),男,博士生,主要研究方向为纳米多孔气凝胶材料。E-mail: liugw86@163.com

通讯作者: 周斌(1970—),男,教授,博士生导师,工学博士,主要研究方向为纳米多孔气凝胶材料。E-mail: zhoubin863@tongji.edu.cn

态平面热源法(Hot-Disk)以及动态力学性能分析仪(DMA)进行表征分析. 本文研究的结果有助于进一步了解 SiO_2 气凝胶用于不同温度环境中物理性质尤其是热学、力学性质和微观结构所发生的变化.

1 样品制备

1.1 湿凝胶制备

SiO_2 湿凝胶是以纯净的工业级水玻璃(物质的量 $n(\text{SiO}_2) : n(\text{Na}_2\text{O}) = 3.1$)为硅源,经水解—缩聚后制备而成. 水玻璃溶液中加入适量的去离子水稀释,室温下将稀释液搅拌 10 min 后通过充满强酸性苯乙烯阳离子交换树脂的交换柱(直径 2 cm×高 50 cm)来去除水玻璃中的钠离子或其他阳离子. 处理后的硅溶胶 pH 值在 2.0~3.0 之间,再加入氢氧化钠溶液调节 pH 值至 6.0,搅拌 15 min 后将溶胶倒入聚乙烯模具中静置凝胶. 在初始湿凝胶表面覆盖一层去离子水,并在 25 °C 下老化约 5 h,以增强骨架结构.

1.2 溶剂替换和表面修饰

老化后的湿凝胶置于充满乙醇的容器中浸泡 2 d,以进行溶剂替换. 然后将 SiO_2 湿凝胶浸泡到六甲基二硅醚(HMDSO)和盐酸(HCL)混合液中进行表面改性,在 60 °C 下表面修饰 12 h. 常压状态下将表面处理后的湿凝胶于 60, 80, 100, 120 °C 各干燥 2 h,再升温至 180 °C 继续保持 2 h,以减少骨架收缩,并确保干燥完全,自然冷却至室温后便可获得 SiO_2 气凝胶块体. 采用上述制备工艺可获得密度约 $0.116 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 、直径约 4 cm、蓝色透明状的块体 SiO_2 气凝胶. 为研究 SiO_2 气凝胶块体的物理性质及微观结构受热处理过程的影响,将此样品置于 400 °C 的马弗炉中热处理 2 h,然后将热处理前后的气凝胶块体进行表征分析(图 1).

1.3 样品分析表征

采用称重法获得规则的 SiO_2 气凝胶块体密度;采用型号 Philips XL30FEG 场发射扫描电镜及 Quantachrome Autosorb-1 MP 型全自动比表面与孔隙度分析仪对 SiO_2 气凝胶的微观结构进行表征;采用 Perkinelmer DMA8000 对气凝胶的动态机械性能进行分析;采用型号 SDTQ600 差示扫描量热法-热重分析仪(DSC-TGA)表征 SiO_2 气凝胶的热稳定性;热导率由 Hot Disk (TPS2500, Sweden)测试;表面改性的效果采用型号为 TENSOR27 的傅立叶红外变换光谱仪(FTIR)表征;疏水性能由型号

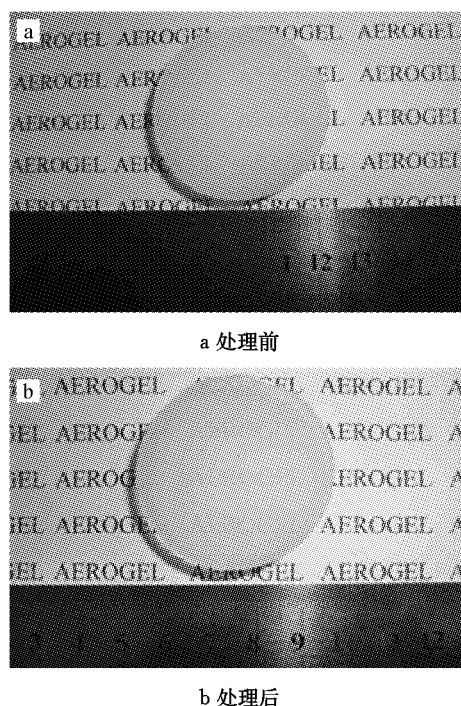


图 1 400 °C 热处理前后的介孔 SiO_2 气凝胶照片

Fig.1 The mesoporous SiO_2 before and after the heat-treatment at the temperature of 400 °C

JC2000A 的静滴接触角/表面张力测试仪测试水滴在 SiO_2 气凝胶表面的疏水角表述.

2 结果分析

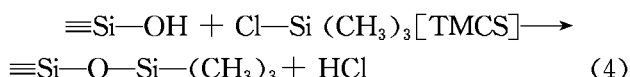
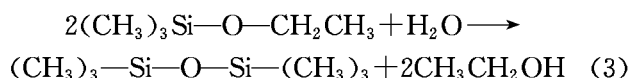
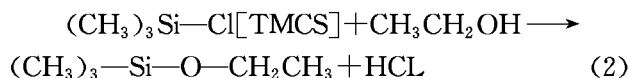
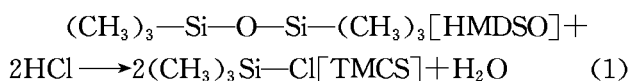
2.1 SiO_2 湿凝胶的溶剂替换及表面修饰机理

本文中制备的 SiO_2 湿凝胶表面存在着大量的硅羟基基团会在常压干燥过程中会发生缩聚脱水的不可逆反应,孔洞内残留的水与有机硅修饰剂较易反应而阻碍修饰剂对凝胶表面的改性,同时其表面张力较高,干燥时容易造成湿凝胶骨架坍塌而碎裂. 因此,对 SiO_2 湿凝胶要进行必要的溶剂替换和表面改性. 文中所使用表面修饰剂中 HCL 可以在一定的温度下促使 HMDSO 生成三甲基氯硅烷(trimethylchlorosilane, TMCS)(反应式(1)),溶剂乙醇可替换湿凝胶孔洞内的水来降低毛细管的压力并有助于减缓三甲基氯硅烷与孔洞内水的激烈反应. 依次加入乙醇和 HMDSO/HCL 的混合液后, HMDSO/HCL 的混合液即与孔洞内的乙醇,残留的水发生反应(反应式(2),(3)),同时与湿凝胶表面的硅羟基($\text{Si}-\text{OH}$) 反应(反应式(4))^[11].

SiO_2 湿凝胶表面改性完成后,表面的硅羟基被大量的硅甲基基团($-\text{O}-\text{Si}-(\text{CH}_3)_3$)替代,这些硅甲基基团的存在也使得湿凝胶在常压干燥的过程

中体积没有大量收缩发生坍塌,且干燥后 SiO_2 气凝胶能保持较稳定的疏水性能。

表面修饰过程中涉及到的化学反应式如下:



2.2 SiO_2 气凝胶的热稳定过程分析

图 2 为经 HMDSO/HCL 修饰的 SiO_2 气凝胶的差示扫描量热(DSC)和热重(TGA)分析曲线。根据 DSC 曲线(图 2), SiO_2 气凝胶在 413°C 和 460°C 附近有个两个明显的放热峰,即 SiO_2 气凝胶表面的硅甲基于 413°C 部分氧化,而在 460°C 附近其表面的硅甲基基团完全氧化成硅羟基。从 TGA 曲线(图 2)发现, SiO_2 气凝胶在温度 $0\sim 460^\circ\text{C}$ 内质量损失不明显,但在温度区间 $460\sim 700^\circ\text{C}$ 附近,有一个较为明显的约 5% 的质量损失,此后质量随着温度的升高变化较小。

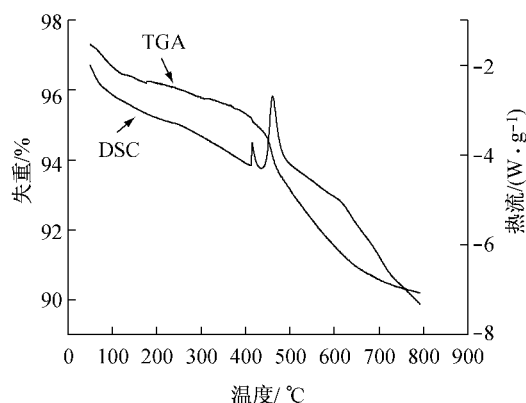


图 2 HMDSO/HCL 修饰的 SiO_2 气凝胶差示扫描量热法(DSC)—热重(TGA)分析

Fig.2 DSC-TGA curves of SiO_2 modified by HMDSO/HCL

热处理过程对 HMDSO/HCL 所修饰的 SiO_2 气凝胶表面基团的影响可通过傅立叶红外变换光谱仪(FTIR)来分析。图 3a, b, c 给出了 SiO_2 气凝胶于不同温度热处理后在 $400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 区域内的红外光谱。图中 $3\,423\text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收峰是由于氢氧键结合的水分子($\text{H}-\text{O}-\text{H}\dots\text{H}_2\text{O}$)中羟基($\text{O}-\text{H}$)的伸缩振动所致^[12]。经过 HMDSO/HCL 修饰的 SiO_2 气凝胶网络结构表面的亲水基团硅羟基($\text{Si}-$

OH)已经转变成疏水的硅甲基 $[\text{Si}-(\text{CH}_3)_3]$,在图谱(图 3a, b)中 $2\,963, 1\,264$ 和 846 cm^{-1} 处得到吸收峰^[13],而 $1\,631\text{ cm}^{-1}$ 附近处的吸收峰因吸附水分子变形振动所致^[14]。硅氧硅键($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$)的不对称伸缩、对称伸缩振动及弯曲振动使得图 3 光谱中 $1\,091, 807$ 和 468 cm^{-1} 附近处有吸收峰^[15]。

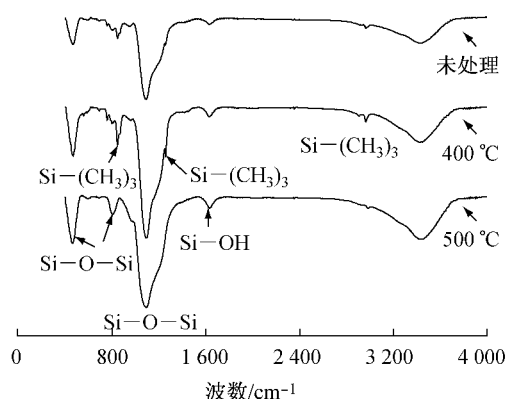


图 3 修饰的 SiO_2 气凝胶受不同温度处理的 FTIR 图谱
Fig.3 Fourier transforms infrared (FTIR) spectra of the modified SiO_2 heat-treated at different temperatures

图 2 和图 3 结合可知, SiO_2 气凝胶在 413 和 460°C 处的失重放热峰是由于其表面的硅甲基($\text{Si}-\text{CH}_3$)氧化分解。而 $460\sim 700^\circ\text{C}$ 内的质量明显损失是由于 SiO_2 气凝胶表面的硅甲基基团($[\text{Si}-(\text{CH}_3)_3]$)发生氧化及硅甲基氧化所生成的硅羟基($\text{Si}-\text{OH}$)又因温度逐渐升高而互联缩聚脱水所致。经过 500°C 处理后的 SiO_2 气凝胶 FTIR 光谱(图 3c)显示,疏水基团 $[\text{Si}-(\text{CH}_3)_3]$ 已经氧化且全部转变为亲水基团($\text{Si}-\text{OH}$),表面已没有疏水基团的存在,即此时 SiO_2 气凝胶的性能已由疏水转变成亲水。

根据对 SiO_2 气凝胶热稳定过程分析,在室温到 400°C 附近其疏水性能可稳定使用, 500°C 以上高温处理后该气凝胶性能转变为亲水型。

2.3 SiO_2 气凝胶的表面形貌

热处理过程对 HMDSO/HCL 修饰的 SiO_2 气凝胶块体的微观结构和表面形貌影响如图 4a, b 所示。HMDSO/HCL 修饰的 SiO_2 气凝胶具有典型的 3 维多孔网络结构,其骨架由 $50\sim 70\text{ nm}$ 的球形颗粒堆积而成。 SiO_2 气凝胶在高温 400°C 处理后,孔径分布更加有序,整体形貌仍基本保持较明显的 3 维网络和球形骨架结构,但部分孔洞发生坍塌,少量骨架发生断裂(图 4b)。

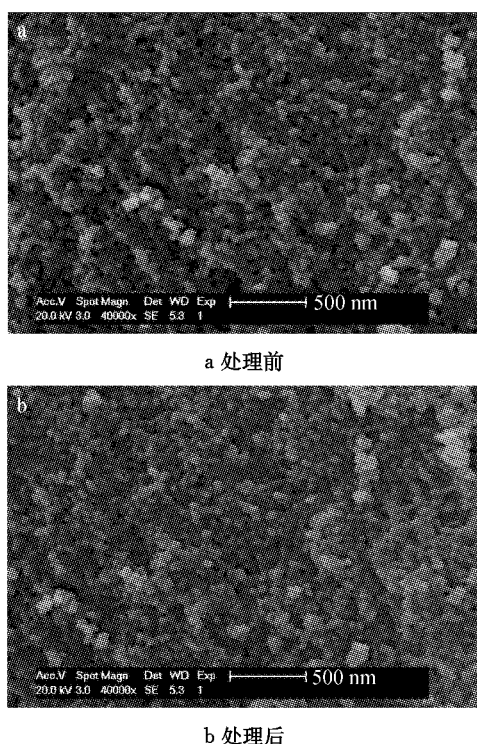


图4 未处理及 400 °C 热处理后的 SiO₂ 气凝胶 SEM 照片
Fig.4 FE-SEM micrograph of the SiO₂ heat-treated at different temperatures

2.4 比表面积与孔径分布研究

通过 N₂ 吸-脱附等温曲线和孔径分布来表征热处理前后 SiO₂ 气凝胶块体网络结构和孔洞分布。未处理及 400 °C 热处理后的 SiO₂ 气凝胶块体 N₂ 气氛下的吸-脱附等温曲线(图 5)与通过超临界或常压干燥制备的 SiO₂ 气凝胶有着类似的回滞环(H1 型)^[16-17], 比较大的 H1 型回滞环也表明 SiO₂ 气凝胶内部分布着大量的圆柱形的孔^[18]。热处理前后的 SiO₂ 气凝胶氮气吸-脱附曲线所形成的回滞环均出现脱附滞后吸附的现象(IV 型等温线), 表明处理前后获

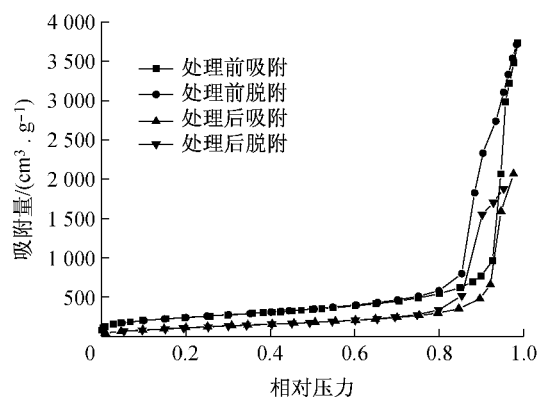


图5 未处理及 400 °C 热处理后的 SiO₂ 气凝胶 N₂ 吸-脱附等温曲线

Fig.5 N₂ adsorption-desorption isotherms of SiO₂ heat-treated at different temperatures

得的 SiO₂ 气凝胶均为介孔材料^[19-20]。

热处理前后 SiO₂ 气凝胶的孔径分布曲线由图 6 显示, 常压干燥后 SiO₂ 气凝胶的孔径主要分布在 15 ~ 35 nm, 经 400 °C 热处理后孔径分布几乎没有变化。主要因为经过表面修饰后 SiO₂ 气凝胶的表面分布着大量硅甲基基团, 从而减少在常压干燥过程中孔的缩聚坍塌, 并且硅甲基基团的完全氧化温度为 460 °C, 经 400 °C 热处理后 SiO₂ 气凝胶的表面基团未发生明显改变, 因此热处理前后 SiO₂ 气凝胶孔径都较大。根据孔隙的 IUPAC 分类^[21], 热处理前后的 SiO₂ 气凝胶孔径峰值都在介孔区域范围(2 ~ 50 nm)内, 并且在孔径分布图上 16 ~ 18 nm 范围内出现了尖峰。根据标准的 BET 方法对 HMDSO/HCL 修饰的热处理前后的 SiO₂ 气凝胶比表面积测试为处理前 871 m² · g⁻¹、处理后 530 m² · g⁻¹, 由 BJH 方法测得平均孔径约为处理前 29.7 nm、处理后 26.5 nm。

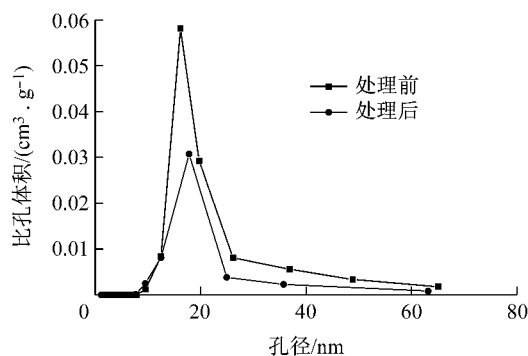


图6 未处理及 400 °C 热处理后的 SiO₂ 气凝胶的孔径分布曲线

Fig.6 Cumulative pore size distributions of SiO₂ heat-treated at different temperatures

2.5 疏水角测试

为表征 HMDSO/HCL 修饰的 SiO₂ 气凝胶块体的疏水性能, 将水滴到气凝胶块体的表面, 使用静滴接触角测试仪测量其接触角。室温下测得其疏水角约为 145°(图 7a), 表明该 SiO₂ 气凝胶具有优异的疏水性能; 将此 SiO₂ 气凝胶在 400 °C 下热处理 2 h 后, 测得其疏水角约为 125°(图 7b), 仍能保持优异的疏水性能。以上结果表明, 此修饰方法和常压干燥制备出的 SiO₂ 气凝胶在室温至 400 °C 热处理中, 具有特别稳定的疏水性能。

2.6 SiO₂ 气凝胶的热导率受热处理过程的影响

瞬态平面热源法测试热处理过程对 SiO₂ 气凝胶热导率的影响如图 8 所示。用于测试的 SiO₂ 气凝胶块体放在连接到 Hot Disk 测试仪的马弗炉内, 从

25 °C 升温至 400 °C 过程中连续测量获得数据. 从图 8 中得出 SiO_2 气凝胶的热导率随着热处理温度的升高而升高, 根据热传导的 3 种方式和样品密度的关系^[22], 这主要是由于随着温度升高而加剧的热辐射传导所致. 温度从 25 °C 升至 400 °C 时, 导热系数由 $0.025 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$ 增加到 $0.049 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$, 即经 HMDSO/HCL 修饰的 SiO_2 气凝胶在保持疏水性温度范围内具有较低的热导率.

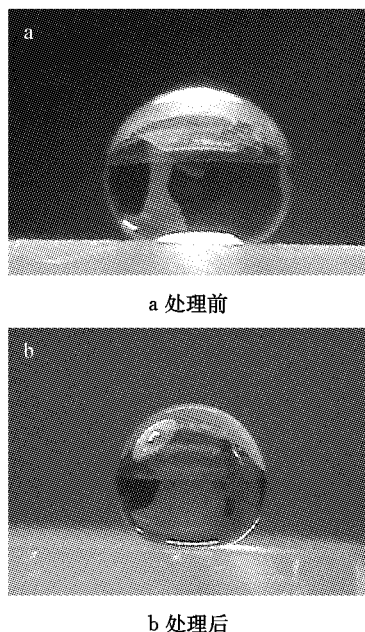


图 7 未处理及 400 °C 热处理后的 SiO_2 气凝胶表面水滴
Fig.7 Photograph of a water droplet on the surface of the SiO_2 heat-treated at different temperatures

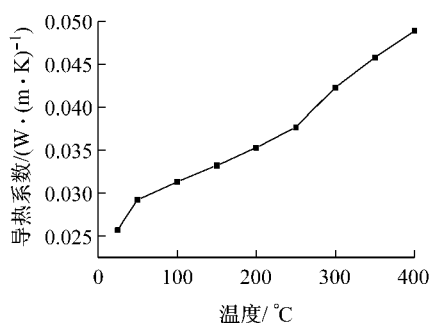


图 8 热处理过程中 SiO_2 气凝胶热导系数的变化
Fig. 8 The thermal conductivities of SiO_2 changed during thermal process

2.7 SiO_2 气凝胶的热过程分析

图 9 为在 Perkinelmer DMA8000 动态力学分析仪测试热处理过程对 SiO_2 气凝胶力学性能影响的图谱(测试条件为压缩模式, 扫场频率为 1 Hz, 升温速率为 $3 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$). 动态机械性能分析是在程序控制温度下, 测量样品在周期性振动负载下的动态

模量和阻尼随温度和时间变化的一种技术. 从图中得出 SiO_2 气凝胶室温时储能模量约 18 MPa, 说明刚性较小弹性较大. 随着温度升至 70 °C, SiO_2 气凝胶孔洞内在室温下所吸收的水份蒸发使得储能模量缓慢增加到 23 MPa, 气凝胶材料的刚性增强弹性有所降低. 随着温度上升至 160 °C, 储能模量缓慢减小至 19 MPa, 变化是由 SiO_2 气凝胶孔洞内表面硅甲基氧化成硅羟基引起, 气凝胶材料的弹性增强刚性降低. 随着温度上升至 280 °C, 储能模量缓慢增加, 变化范围较小. 当温度大于 280 °C 时, 由于材料内部相邻的硅羟基和硅烷基会进一步地缩合, 生成新的硅氧键, 从而增加了气凝胶的网络结构, 使 SiO_2 气凝胶的储能模量有大幅度的增强, 刚性增强弹性降低.

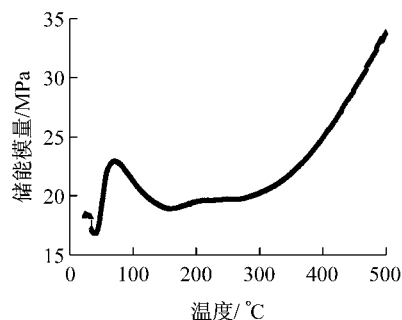


图 9 热处理过程中 SiO_2 气凝胶的动态力学性能(DMA)分析(采用压缩模式, 频率为 1 Hz)

Fig.9 Dynamic mechanical analysis (DMA) curves of SiO_2 monoliths in a three-point bending mode at 1 Hz sinusoidal frequency

3 结论

本文成功的以水玻璃为硅源, 经乙醇溶剂替换及六甲基二硅醚和盐酸的混合液对 SiO_2 湿凝胶表面基团改性后, 常压干燥制备出密度在 $0.116 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 、比表面积高达 $871 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 、疏水角约为 145° 、室温下热导率为 $0.025 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$ 的高性能 SiO_2 气凝胶块体. 通过对 SiO_2 气凝胶的热过程分析知, 室温至 400 °C 附近具有稳定的疏水性能, 460 °C 附近气凝胶由疏水完全转变成亲水型. 此外, 本文分析了室温至 400 °C 热处理过程对 SiO_2 气凝胶微观结构(表面形貌、孔径分布)和物理性能特别是热学、力学性能的影响. SiO_2 气凝胶在保持其疏水性能的条件下, 即使经过 400 °C 高温热处理, 仍能保持优异的疏水性能(约为 125°)、较高的比表面积($530 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)、较低的热导率($0.049 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$).

K)⁻¹)等,是较理想的高保温疏水型材料。

参考文献:

- [1] Kocona L, Despetish F, Phalippou J. Ultralow density silica aerogels by alcohol supercritical drying [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1998, 225 (1): 96.
- [2] Hrubesh L W. Aerogels: the world's lightest solids [J]. *Chemical Industries*, 1990, 24: 824.
- [3] Bhagat S D, Kim Y H, Ahn Y S, et al. Rapid synthesis of water-glass based aerogels by in situ surface modification of the hydrogels [J]. *Applied Surface Science*, 2007, 253(6): 3231.
- [4] Reim M, Korner W, Manara J, et al. Silica aerogel granulate material for thermal insulation and daylighting [J]. *Fricke Solar Energy*, 2005, 79 (2): 131.
- [5] Pajonk G M. Aerogel catalysts [J]. *Applied Catalysis*, 1991, 72(2): 217.
- [6] Hrubesh L W, Coronado P R, Satcher J H, et al. Solvent removal from water with hydrophobic aerogels [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2001, 285(1): 328.
- [7] Sumiyoshi T, Adachi I, Enomoto R, et al. Silica aerogels in high energy physics [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1998, 255(1): 369.
- [8] Schwertfeger F, Frank D, Schmidt M. Hydrophobic Sodium silicate based aerogels without solvent exchange or supercritical drying [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1998, 225 (1): 24.
- [9] Sarawade P B, Kim Jong-Kil, Askwar Hilonga, et al. Production of low-density sodium silicate-based hydrophobic silica aerogel beads by a novel fast gelation process and ambient pressure drying process [J]. *Solid State Sciences*, 2010, 12 (5): 911.
- [10] 刘光武,周斌,倪星元,等.水玻璃为源的超疏水型 SiO₂ 气凝胶块体制备与表征[J]. *硅酸盐学报*, 2012, 40:160. LIU Guangwu, ZHOU Bin, NI Xingyuan, et al. Preparation of Super-Hydrophobic SiO₂ Aerogel Monoliths from Sodium Silicate [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2012, 40 (1): 160.
- [11] Wang L J, Zhao S Y, Yang M. Structural characteristics and thermal conductivity of ambient pressure dried silica aerogels with one-step solvent exchange/surface modification. [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2009, 113: 485.
- [12] Lee S, Chady C, Hwang H J, et al. The effect of pH on the physicochemical properties of silica aerogels prepared by an ambient pressure drying method [J]. *Materials Letters*, 2007, 61(14): 3130.
- [13] Rassy H E, Pierre A C. NMR and IR spectroscopy of silica aerogels with different hydrophobic characteristics [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2005, 351 (19):1603.
- [14] Zhou X C, Zhong L P, XU Y P. Surface modification of silica aerogels with trimethylchlorosilane in the ambient pressure drying [J]. *Inorganic Materials*, 2008, 44 (9): 976.
- [15] Wu G M, Wang J, Shen J, et al. Strengthening mechanism of porous silica films derived by two-step catalysis [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2001, 34 (9):1301.
- [16] Suh D J, Park T J, Sonn J H, et al. Effect of aging on the porous texture of silica aerogels prepared by NH₄OH and NH₄F catalyzed sol-gel process [J]. *Journal of Materials Science Letters*, 1999, 18 (18): 1473.
- [17] Sarawade P B, Kim J K, Hilonga A, et al. Korean, influence of aging conditions on textural properties of water-glass-based silica aerogels prepared at ambient pressure [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 27(4): 1301.
- [18] Burns G T, Deng Q, Field R, et al. A convenient synthesis of silylated silica aerogels [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 1999, 11(5): 1275.
- [19] Pierre A C, Elaloui E, Pajonk G. M. Comparison of the Structure and Porous Texture of Alumina Gels Synthesized by Different Methods [J]. *Langmuir*, 1998, 14(1): 66.
- [20] Li W C, Lu A H, Guo S C. Control of mesoporous structure of aerogels derived from cresol-formaldehyde [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2002, 254: 153.
- [21] Sing K S W, Everett D H, Haul R A W, et al. Reporting physisorption data for gas/solid systems, with special reference to the determination of surface area and porosity [J]. *Pure and Applied Chemistry*, 1985, 57(4): 603.
- [22] Wang J, Kuhna J, Lu X. Monolithic silica aerogel insulation doped with TiO₂ powder and ceramic fibers [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1995, 186: 296.