第 49 卷第 4 期
2021 年 4 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 4
April，2021

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200616

综 合 评 述

气凝胶材料的结构强化研究进展

乐 弦，陈俊勇，李华鑫，肖 洲，余显波，向军辉

(中国科学院大学材料科学与光电技术学院，中国科学院大学材料科学与光电技术中心，北京 101408)

摘 要：气凝胶材料被誉为“21 世纪改变世界的神奇材料”，其独特的超多孔结构使其具备众多优异特性，有着广泛的应用前景。然而，气凝胶材料自身结构的脆弱和繁琐的制备流程严重制约了其普及应用。本工作概述了气凝胶材料的发展现状，总结了气凝胶材料常用的几种结构强化策略，介绍了近年新出现的仿生强化、浓差诱导强化和微波烧结等工艺优化增强等方法，并展望了气凝胶材料的未来发展前景。

关键词：气凝胶；结构强化；组分复合增强；工艺优化增强；微波烧结
中图分类号：TQ174　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)04–0681–11
网络出版时间：2021–03–16

Research Progress in Structure Strengthening of Aerogels

YUE Xian, *CHEN Junyog*, *LI Huaxin*, *XIAO Zhou*, *YU Xianbo*, *XIANG Junhui*

(Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, College of Materials Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 101400, China)

Abstract: Aerogels are known as the “magic material to change the world in twenty-first century”. Because of its unique super porous structure, it has many excellent properties and wide application prospect in many fields. However, the mechanical brittleness and the cumbersome preparation process caused by the network structure of aerogels greatly hamper its widely application, which is a bottleneck problem in the aerogel field. The development status of aerogel materials is reviewed, and several structural strengthening strategies commonly used in aerogels are summarized. The classification and preparation of aerogels and the strategies for optimizing the structure and properties of aerogels are summarized. At the same time, the methods of optimization and enhancement in recent years such as biomimetic reinforcement, concentration induced hardening and microwave sintering are reviewed. Meanwhile, the prospect of aerogel is also forecasted.

Keywords: aerogels; structural strengthening; composite reinforcement; enhancement of process optimization; microwave sintering

气凝胶材料是一种超多孔材料[1–2]，可以视为空气取代湿凝胶三维网络骨架孔隙中的液相成份而形成的一种复合体系。自 1931 年发明 SiO_2 气凝胶以后，各类气凝胶被相继成功制备，按成分组成可分为无机氧化物气凝胶、有机气凝胶、金属气凝胶等类型[3]。

理论上，选择合适的原料和制备条件，任何材料均可被制成气凝胶。气凝胶的常规制备方法为酸碱 2 步的溶胶凝胶法[4–5]，制备过程如图 1 所示，主要包括湿凝胶制备和干燥 2 个环节。湿凝胶的制备相对容易，通过前驱体的水解和缩聚过程即可获得，而湿凝胶的干燥环节则是能否保持超多孔结构而获得气凝胶的关键。

到目前为止，制备气凝胶常用的干燥方法分为超临界干燥[6]和非超临界干燥[7] 2 大类型。非超临界干燥又可分为真空冷冻干燥[8–9]和常压干燥[10–11]。

收稿日期：2020–08–17。　修订日期：2020–09–08。
基金项目：国家“世界一流大学和一流学科”建设计划；上海澍澎新材料科技有限公司及优澎(嘉兴)新材料科技有限公司“新型气凝胶材料制备技术”项目。
第一作者：乐 弦(1993—)，男，博士研究生。
通信作者：向军辉(1970—)，男，教授。

Received date: 2020–08–17.　**Revised date:** 2020–09–08.
First author: YUE Xian (1993–), male, Associate candidate.
E-mail: lexian16@mails.ucas.ac.cn
Correspondent author: XIANG Junhui (1970–), male, Professor.
E-mail: xiangjh@ucas.edu.cn

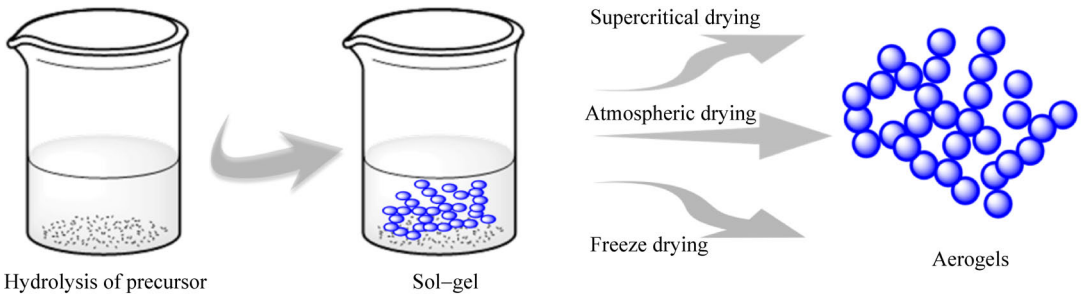


图 1 气凝胶的通用制备方法

Fig. 1 General preparation method of aerogels

超临界干燥存在工艺复杂、成本高以及高温高压带来的安全隐患等不足[12]。而非超临界干燥，如真空冷冻干燥存在耗时、污染等问题[13–16]，常压干燥则存在体积严重收缩、多孔结构被破坏等缺点。制备方法的优化是气凝胶面临的重要课题。

不论经过超临界或非超临界干燥方法制备的气凝胶材料，普遍存在自身结构脆性的问题[17–18]。大块体气凝胶的生产是开发一系列实用产品(如隔热板、窗户等)的必要条件[19–22]，但气凝胶材料自身固有的脆性使之成为一个难题。针对气凝胶材料进行结构强化及性能优化一直是气凝胶领域的研究热点之一。

气凝胶的优异特性使其具有良好的应用前景，如其绝热特性使之在保温隔热领域获得广泛关注[23]。近年来，对气凝胶材料强化后在超级电容器[24]、电催化[25]等领域的应用研究也相继被报道，真正实现这些应用，还有赖于对气凝胶材料自身结构的强化和制备方法的改进，以及在此基础上各项性能的提高。

其中，结构强化既是制备方法改进的目标，又是性能提高的基础，被视为气凝胶研究的核心问题。到目前为止，结构强化可分为组分复合增强和工艺优化增强 2 大类型。

1 通过组分复合的增强策略

针对气凝胶材料的结构强化和性能优化，研究人员采取了多种方法，以二氧化硅气凝胶为例，以下 3 种策略具有代表性。

1.1 使二氧化硅气凝胶与活性分子或聚合物复合强化

将活性分子与脆性的二氧化硅气凝胶骨架交联，目的是在次级粒子间引入共价键以提高结构强度，并提高材料整体的柔韧性，从而改善气凝胶结构的脆性。

为了获得更好的柔性，Meador 等[26]采用双[3-(三乙氧基硅基)丙基]二硫醚(BTSPD)和 TMOS 以及乙烯基三甲氧基硅烷(VTMS)为前驱体制得的复合气凝胶，在密度为 0.2 $g·cm^{-3}$ 时压缩模量约为 4 MPa (如图 2 所示)，且被压缩 25% (体积分数)以后仍可完全恢复。

类似地，将 TEOS 和 1,6-双(三乙氧基硅基)已烷(BTMSH)作为前驱体，所得的气凝胶具有很好的柔性[27–28]。Shea 等[29–31]研究了以多种不同的桥连烷氧基硅试剂合成气凝胶。研究表明，当桥连基为烷基链等相对柔性的基团时，所得凝胶更容易收缩而导致孔隙率较低。而当桥连基为芳香基等相对刚性的基团时，所得凝胶的孔隙率等相关参数更容易调节。

为了改善气凝胶的机械性能，研究人员也考虑采用共聚合或共凝胶的方法。包括以 SiO_2 凝胶骨架表面的 Si—OH 为活性位点引发异氰酸酯的聚合反应形成聚脲，再通过超临界干燥得到聚脲在 SiO_2 凝胶骨架表面等形覆盖的复合气凝胶[32–33]。采用这种复合方式时，在凝胶反应过程中，聚合物和无机凝胶骨架之间将以共价键的方式结合，这种强键结合的方式可以显著提高凝胶骨架的强度，尤其是次级纳米粒子连接部位的强度。采用三点弯曲测试法测试，材料的最大压缩强度达到 800 kPa，和同等密度条件下的纯 SiO_2 气凝胶相比(最大压缩强度为 20 kPa)，提高了一个数量级以上。此外，以功能化的三烷氧基硅烷和传统的前驱体 TMOS 或 TEOS 共同发生溶胶凝胶化过程时，所形成的凝胶骨架表面能形成特定的功能化基团，可以拓宽用于等形覆盖的聚合物的种类(如图 3 所示)[34]。

Hüsing 等[35]采用 TMOS 和 3-氨丙基三乙氧基硅烷(APTES)作为共前驱体，可以使凝胶骨架表面含有-NH_3。在此基础上，Meador 等[36]将含有多个环氧基的有机分子扩散到 SiO_2 凝胶骨架间，利用凝胶骨架上的-NH_3 为活性位点来引发聚合反应，形成

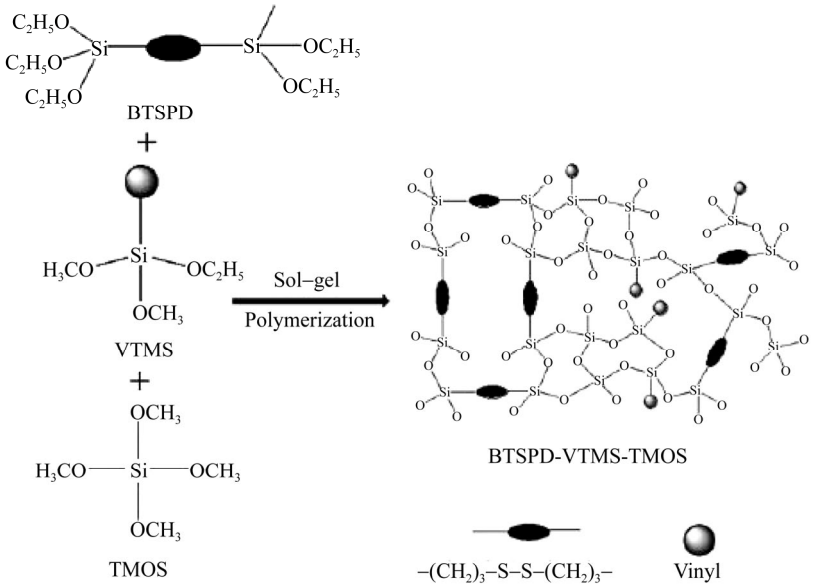


图 2　以 BTSPD、VTMS 和 TMOS 为共同前驱体形成凝胶的示意图[26]

Fig. 2　Schematic diagram of gelation formed by using bis[3-(triethoxysilyl)propyl]disulfide (BTSPD), vinyltrimethoxysilane (VTMS) and tetramethoxysilane (TMOS) as precursors[26]

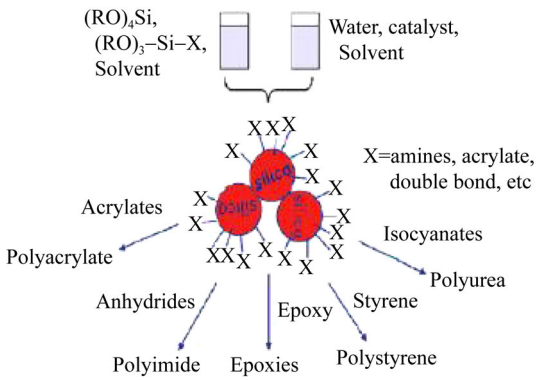


图 3　表面功能化的凝胶骨架的合成及其聚合物等形覆盖的流程示意图[34]

Fig. 3　Synthesis of surface functionalized gel skeleton and its flow chart of polymer contour coverage[34]

等形覆盖的结构(如图 4 所示)。和含异氰酸酯基的分子形成的等形覆盖类似[37–39]，这种等形覆盖结构能够使气凝胶的强度提高 2 个数量级。

活性分子或聚合物复合改善气凝胶的机械性能本质上是通过前驱体的选择来减少凝胶骨架中 Si—O—Si 键的含量和比例，使凝胶骨架可以承受一定的形变，进而使气凝胶整体表现出较理想的柔性。这种方法尚存在一些不足，如材料压缩模量太低，前驱体成本过高且不易调控等。

1.2　以纳米结构或基体作为支撑填充二氧化硅多孔网络

为了更有效地提高气凝胶的机械性能，将纳米结构或基体作为支撑体来强化气凝胶的网络结构，包括陶瓷纤维[40–41]，聚合物纳米纤维[42–43]，碳纳米管或纤维[44]，玻璃纤维[45]等。

Liu 等[46]采用棒状高磷土(HNTs)作为支撑骨架对二氧化硅气凝胶进行增强，其制备过程如图 5 所示。增强后复合气凝胶的压缩强度随着 HNTs 含量发生显著变化，当 HNTs 含量 10%时，其最大压缩强度高达 1.45 MPa。

Li 等[47]采用单片凹凸棒石纳米纤维-ATP (一种无机纤维)来进行增强。加入不同含量的纤维后，凝胶块体更容易保持完整。如图 6 所示，ATP 纤维为 SiO_2 气凝胶网络提供了支架，从而产生增强效果。采用此种方式制备的复合气凝胶最大压缩强度可高达 2.5 MPa，相对于纯二氧化硅气凝胶材料有很大提升。不足之处是由于第二相的引入，材料的密度相对较大，热导率也显著升高。

Zhang 等[48–49]发现，将 10%的陶瓷纤维引入到气凝胶中可以使 SiO_2 气凝胶的强度提高 6 倍。而将直径将近 10 μm 的无纺聚丙烯纤维引入到 SiO_2 溶胶中和前驱体一块共同凝胶化，干燥后的复合气凝胶也表现出良好的机械性能。Karout 等[50]在以碳纤维和陶瓷纤维增强 SiO_2 凝胶的同时还向凝胶中引入具有生物催化活性的酶，所得气凝胶不但机械强度得到增强，而且引入的纤维并没有影响酶的催化活性。Oh 等[51]将直径为数微米的 PET 纤维丝构成的无纺毡浸入到凝胶前的 SiO_2 溶胶中，进入后再取出，使凝胶化在纤维毡中进行，干燥后获得复合气凝胶。Paramenter 等[52]也研究了不同剂量、

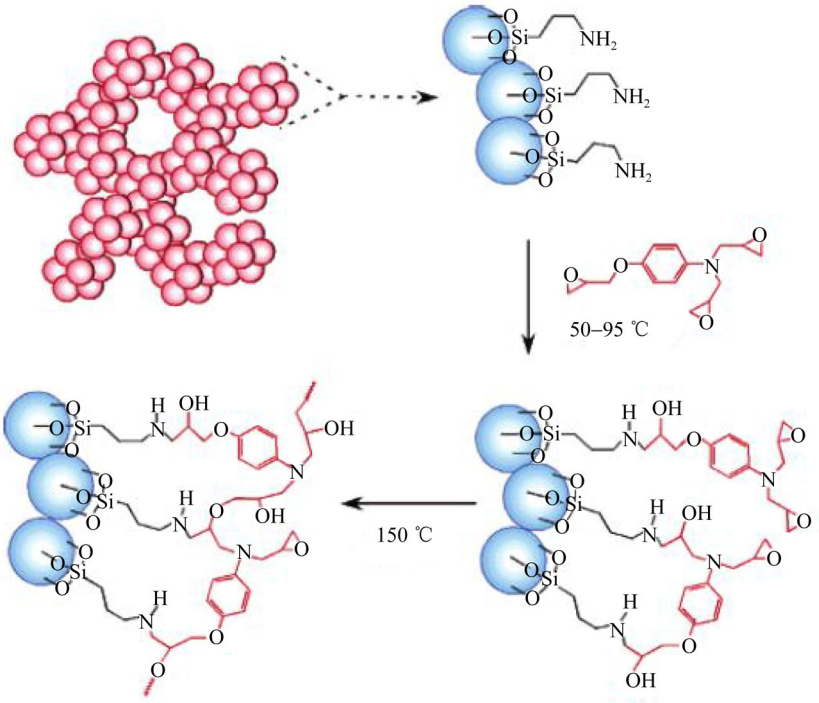
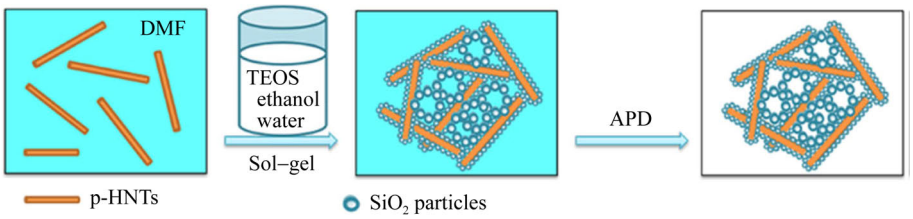


图 4 以三-环氧基的有机分子在凝胶骨架表面形成聚合物示意图[36]

Fig. 4 Schematic diagram of polymer based on three epoxy based organic molecules on the surface of gel skeleton[36]



DMF: dimethyl formamide; TEOS: tetraethyl orthosilicate; APD: ambient pressure drying

图 5 $HNTs/SiO_2$ 复合气凝胶的溶胶–凝胶和干燥过程示意图[46]

Fig. 5 Schematic illustration of the sol–gel and drying processes of halloysite nanotubes (HNTs)/silica composite aerogels[46]

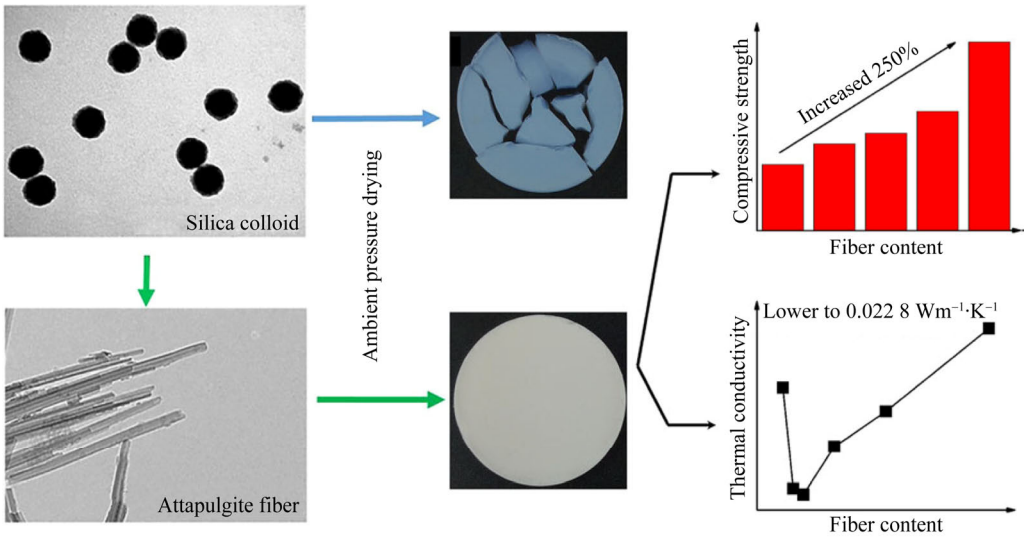
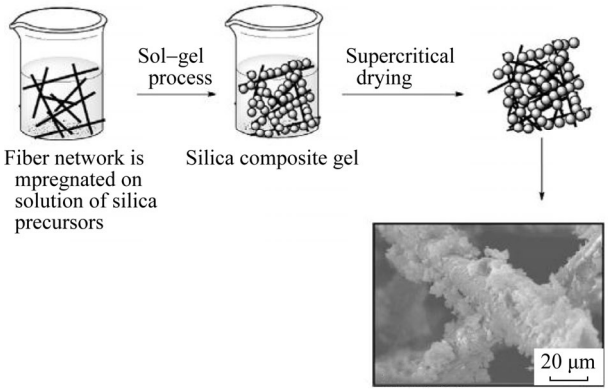


图 6 ATP/SiO_2 纤维复合气凝胶增强示意图[47]

Fig. 6 Schematic diagram of attapulgite (ATP)/silica aerogel composites reinforcement[47]

直径、长度的 SiO_2 纤维、氧化铝纤维和铝硼硅酸盐纤维对 SiO_2 气凝胶增强效果的影响，发现引入的纤维越多，所得到的气凝胶的强度越高，且纤维的引入对凝胶老化和干燥过程的收缩有一定的抑制作用。

用纤维等增强的方法确实可以在一定程度上改善气凝胶的机械性能，但是由于纤维相和 SiO_2 气凝胶相间难以形成共价键，相互作用力很弱，且纤维间的空隙过大，容易引起相分离及 SiO_2 气凝胶粉体的脱落(图 7)。此外，这种方法也往往会造成气凝胶保温性能的损失。



Electron microscope photographs were made of polypropylene fibers and SiO_2 aerogels.

图 7　纤维丝和 SiO_2 凝胶进行复合的结构示意图[43]

Fig. 7　Schematic diagram of the composite structure of filaments and SiO_2 gels was developed[43]

1.3　构造多尺度多重网络互穿结构

为了从根本上解决前述纤维增强方法固有的气凝胶粉体脱落问题，Sai 等[53]提出构建“多尺度多重网络互穿结构”的思路，引入宏观尺度的“过渡网络”与微纳米尺度的气凝胶骨架网络形成互穿结构，获得大尺寸高强度的气凝胶复合体。

构成气凝胶网络的骨架根据材料种类不同，可以分为刚性网络骨架和柔性网络骨架两大类型。刚性网络骨架的主要特点为：1) 一般为无机氧化物；2) 合成工艺相对简便，通常采用酸碱催化合成；3)呈宏观脆性，机械性能较差，难以在宏观尺度保持结构完整性。柔性网络骨架的特点为：1) 一般为有机气凝胶；2) 合成工艺相对复杂，前驱体溶解性差，通常需要加入催化剂，进一步对超临界干燥方式进行替代；3) 呈柔性，在宏观尺度机械性能较好。

结果表明：选择柔性的微生物纳米纤维素网络作为“过渡网络”，与刚性的二氧化硅凝胶骨架进行原位复合，纤维素相和气凝胶相在微纳米尺度有效互穿，成功构筑了从微纳米尺度延展至宏观尺度的互穿网络结构，经冷冻干燥后制得的大尺寸复合气凝胶块体[53]结构完整且机械性能优异。

刚性网络和柔性网络形成的互穿结构模型如图 8 所示，刚性的二氧化硅网络可以提供支撑力以抵御外界压力，柔性的纤维素网络则提供一定的弹性形变能力以维持整体结构不被破坏。研究结果显示，相对于纯纤维素的压缩模量(0.27 MPa)，网络互穿结构复合气凝胶的压缩模量(高达 16.90 MPa)可以提高 2 个数量级。复合气凝胶的 Youngs 模量取决于二氧化硅气凝胶骨架网络的强度以及复合气凝胶中所含二氧化硅气凝胶聚集体的数量。

形成多尺度多重网络互穿结构的条件应为：1) 由 2 种或以上的网络构成，其网络骨架结构在微观尺度的匹配度较高；2) 网络表面存在进行缩合或其他成键反应的基团；3) 至少有 1 种网络能够在宏观尺度有效保持良好的机械强度和结构完整性。

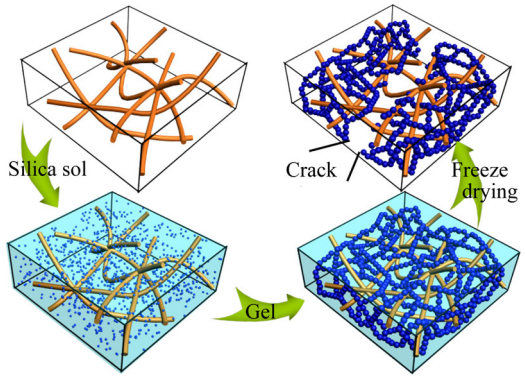


图 8　网络互穿复合气凝胶的制备流程示意图[53]

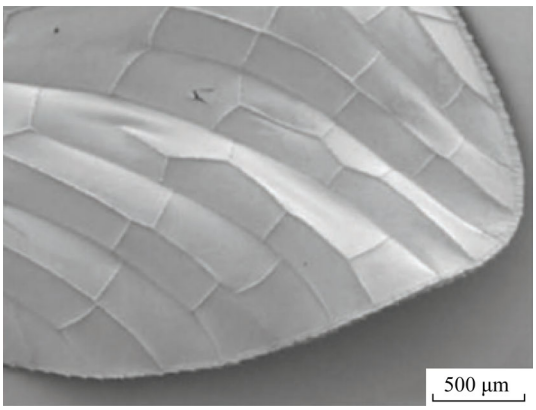
Fig. 8　Schematic diagram of preparation process of network interpenetrating composite aerogels

2　通过工艺优化的增强策略

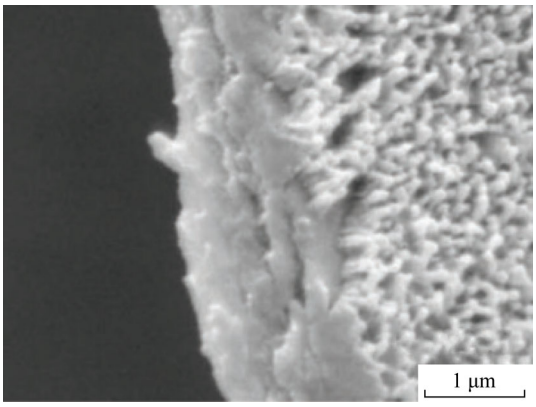
2.1　气凝胶材料的仿生常压干燥

气凝胶制备过程中的干燥环节是制约其推广应用的重要因素之一。Han 等[54]从蜻蜓翅膀中汲取灵感，蜻蜓没有蛹期，成虫是直接从幼虫的皮肤上脱落而出现，而它最后蜕皮时在水中，其翅膀显示出了一种类似气凝胶的多孔结构，如图 9 所示。基于此，Han 提出了一种新型的仿生常压干燥方法，为了在干燥过程中防止孔结构塌陷，不使用低表面张力的有机溶剂，代之以碳酸氢钠溶液，使反应中生成的二氧化碳原位支撑孔结构。该方法显著降低了气凝胶生产的时间和成本，借助 SEM 等手段测试厚度，对总厚度约为 0.3 mm 的层状二氧化硅气凝胶进

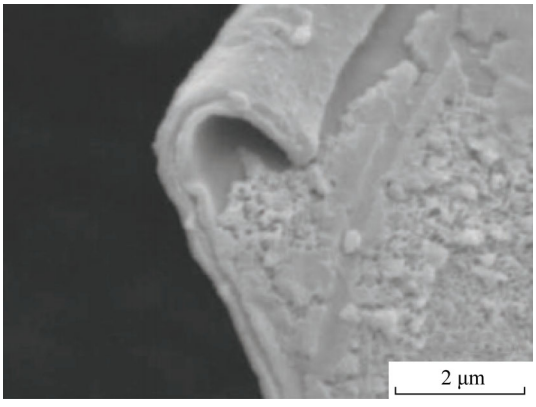
行了压缩试验得到其压缩模量为(0.20±0.07) GPa。该方法可以使用多种原材料生产颗粒、粉体和层状固体，适用性好，易于推广。



(a) SEM image of base of the dragonfly wing



(b) Multilayered structure of the base of the wing

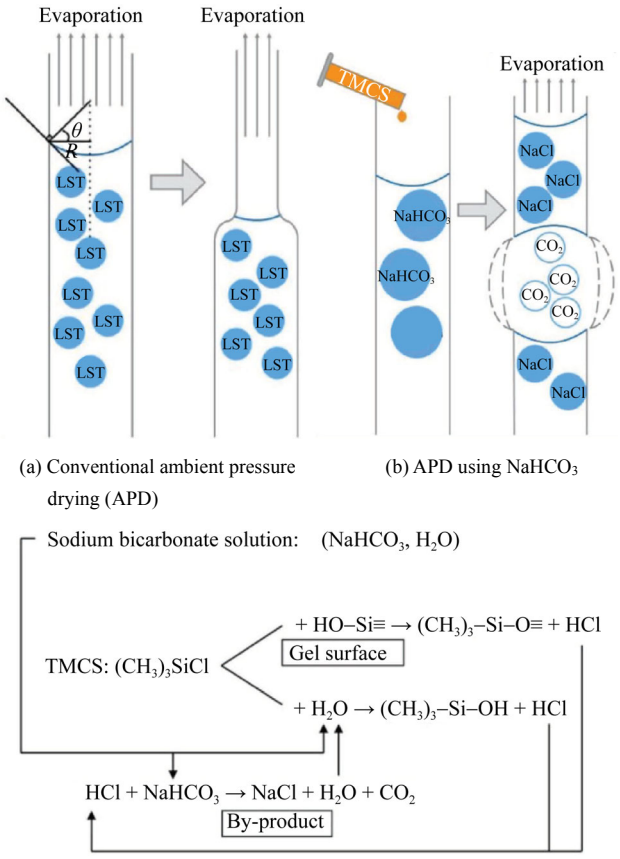


(c) Two-layer structure of the end of the wing

图 9　蜻蜓翅膀的微观形貌图[54]

Fig. 9　Morphology of dragonfly wings[54]

图 10 为普通常压干燥和仿生常压干燥的示意图。对于普通的常压干燥，需要使用低表面张力的溶剂(如正己烷等)配合表面改性溶剂(如三甲基氯硅烷(TMCS)等)进行，以降低毛细管力，抑制体积收缩。整个过程耗费大量有机溶剂且修饰效果不理想，此外还会产生盐酸等难以处理的副产物。Han 等提出的仿生常压干燥，不再需要表面改性和溶剂置换，而是用碳酸氢钠溶液和 TMCS 的组合来处理湿凝胶，在硅凝胶内部生成 CO_2，由此得到的气凝胶同样具备大比表面积。随着 TMCS 量的增多，更多的气体生成，得到的气凝胶比表面积增大(加入 6 mL TMCS 的样品的比表面积为 560 m^2/g；加入 8 mL TMCS 的样品的比表面积为 580 m^2/g)，然而，TMCS 的加入产生 CO_2 的同时还生成了 NaCl，这会使样品的密度增加，孔隙率降低，从而降低比表面积，如加入 10 mL TMCS，样品的比面积降至 470 m^2/g。



(a) Conventional ambient pressure drying (APD)　(b) APD using $NaHCO_3$

(c) A proposed net-chemical-reaction route in the sodium bicarbonate solution APD method with trimethylchlorosilane (TMCS)

图 10　气凝胶常压干燥工艺与仿生干燥工艺的对比[54]

Fig. 10　Comparison of atmospheric drying process and biomimetic drying process of aerogels[54]

2.2　气凝胶材料的浓差诱导强化

Yue 等[55]采用甲基三甲氧基硅烷(MTMS)为前驱体，开发了一种块体 SiO_2 气凝胶的合成策略。通过该方法，不需经过任何修饰和改性处理即可快速制备高强度的疏水 SiO_2 气凝胶，且可采用多种干燥方式进行干燥。

控制前驱体浓度和老化时间能获得不同的 SiO_2 微观结构，低浓度的前驱体得到微球结构，而高浓度的前驱体得到三维网络的气凝胶结构。同时，高浓度的前驱体缩聚反应时产生“浓差缩聚反应诱导颈部强化效应” (图 11)，使得该材料在干燥过程能抵抗孔道内的毛细张力，避免孔道塌陷和收缩现象。

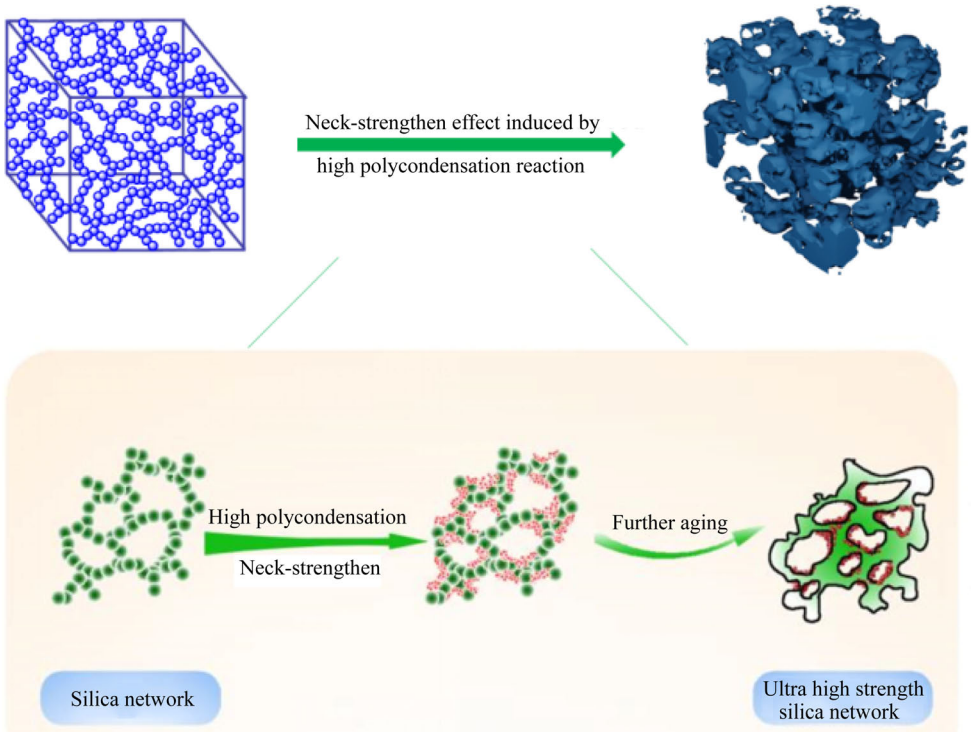


图 11　浓差缩聚反应诱导颈部强化效应[55]

Fig. 11　Neck enhancement induced by concentration polycondensation[55]

气凝胶的强度也与气凝胶的密度、孔隙率密切相关，在此项研究中，制备的 SiO_2 气凝胶的强度与孔隙率的关系曲线如图 12 所示，根据曲线，其拥有最优化综合性能的的孔隙率范围为 83.5%~86.0%，与其对应得密度范围为(0.30~0.36) g·cm^{-3}。

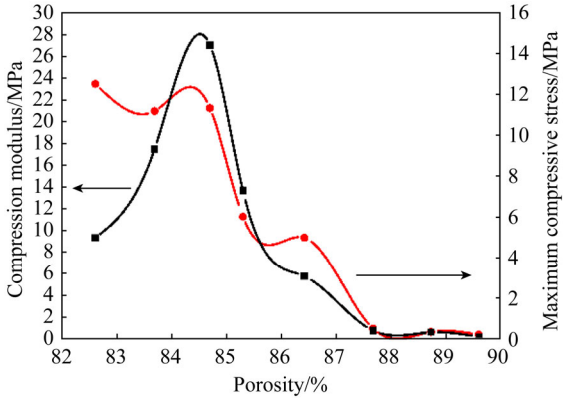


图 12　SiO_2 气凝胶的强度与孔隙率的关系曲线

Fig. 12　Relationship between strength and porosity of SiO_2 aerogels

通过该方法制备的 SiO_2 气凝胶具有较高的抗压强度，在块体密度为 0.32 g·cm^{-3} 时，其最大压缩强度高达 14.42 MPa，比纯 SiO_2 气凝胶高约 2 个数量级，比各种复合气凝胶高约 1 个数量级。通过控制前驱体浓度和老化时间实现了块体 SiO_2 气凝胶的一步制备，同时提出了快速简便制备高强度气凝胶的设计原则，为今后制备多功能气凝胶材料提供了潜在的模板材料。

2.3　气凝胶材料的点对点局部烧结

烧结是制备高强度固体材料的常用方法之一，气凝胶存在结构脆性的根本原因是为避免孔结构塌缩以至丧失气凝胶的固有特性而没有进行烧结处理。针对这一难点，提出了气凝胶材料“点对点局部烧结”的思路。

所谓“点对点局部烧结”，是将待烧结体的多孔结构视为点接触的颗粒聚集体，通过控制反应条件，使烧结只发生在颗粒接触点，烧结后仍保留多孔结构。

气凝胶材料是纳米粒子相互接触构成的介孔聚集体，作为基本结构单元的微球以点接触的形式构成不同聚集度的次级粒子，次级粒子相互结合形成孔径不一的多孔结构。

固体材料的烧结反应是通过质点扩散实现的。上述多孔结构的内表面因孔径、粒径的差别而曲率半径不同，在烧结过程中不同曲率半径位置的扩散传质效率不同，曲率半径为负(即微球相互接触的颈部)的位置，扩散传质导致的致密化程度更高。

质点扩散可以分为表面扩散和体积扩散，烧结过程中的孔结构塌缩主要是由体积扩散导致的。研究表明，实现“点对点局部烧结”的关键在于精确控制反应条件，使待烧结体处于质点表面扩散为主向体相扩散为主过渡的临界状态，可以达到最优效果，由此得到的“局部烧结体”既由于负曲率的颗粒接触点实现了有效烧结而获得足够的强度，又不会因为体积扩散导致孔结构塌缩而丧失气凝胶材料的固有特性。

烧结方法对于能否顺利实施“点对点局部烧结”有重要影响。普通烧结是针对烧结对象由外向内进行整体加热，难以实现针对负曲率位置的选择性强化烧结。与之相对应，微波烧结的具有整体加热、烧结温度低、速率高、选择性强、烧结体显微结构均匀等特点[56–57]，非常适合实施“点对点局部烧结”。

另一个值得关注的是放电等离子烧结。截至目前，微波烧结以其实施便利性更为受到关注，放电等离子烧结应用于“点对点局部烧结”的相关研究还有待进一步推进。

在微波烧结多孔材料的过程中，微波优先作用于次级粒子间接触的颈部位置，形成局部强化的效果，实现“点对点”局部烧结，其可能的作用机理如图 13 所示。

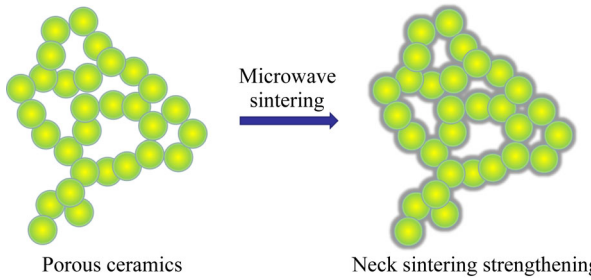


图 13 “点对点”烧结模型

Fig. 13 Point to point sintering model

微波烧结在一些氧化物和非氧化物陶瓷的烧结中已经得到广泛的应用[58–59]，但在多孔材料、气凝胶领域的应用研究还有待大力推进。Yue 等[60]对比了 Al_2O_3 及 Al_2O_3–SiO_2 复合体系多孔材料的普通烧结和微波烧结(见图 14)。

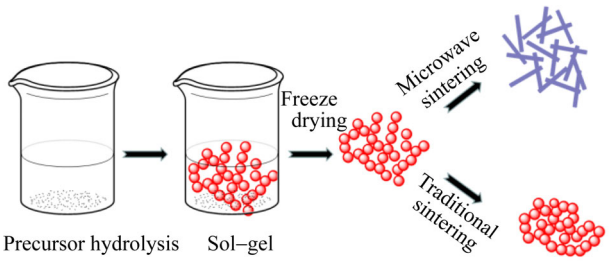


图 14 一步法合成气凝胶陶瓷及其烧结工艺[60]

Fig. 14 One-pot method synthesis of porous aerogel ceramics and sintering process[60]

通过微波烧结成功制备了“仙人掌状”的氧化铝气凝胶陶瓷和“链状”硅铝复合氧化物气凝胶陶瓷，而普通烧结得到颗粒团聚的多孔陶瓷(图 15、16)。

进一步研究表明：快速的微波烧结和普通烧结时，随着烧结温度的升高，多孔气凝胶的比表面积降低，孔径变小，说明热处理对气凝胶结构的的坍陷作用普遍存在。然而快速的微波烧结相比普通烧结的优势在于，其在材料连接点处更可能产生快速烧结，得到一定强度的多孔结构。

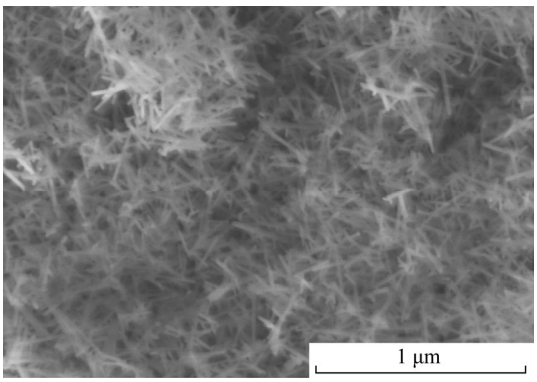
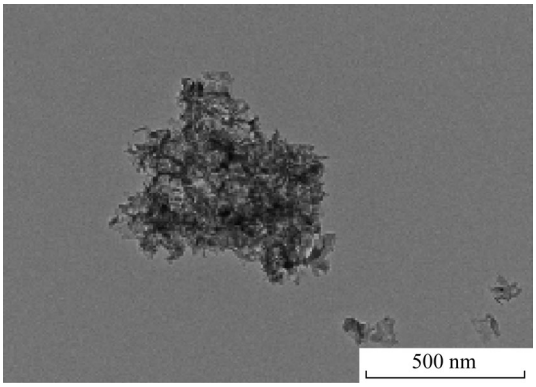


图 15 “仙人掌状”的氧化铝气凝胶 SEM 照片[60]

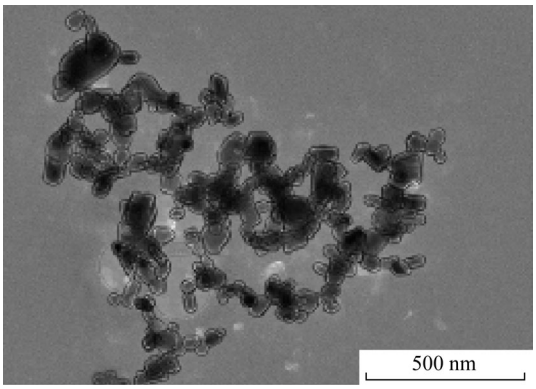
Fig. 15 SEM of “cacyus-like” grain structure alumina aerogels[60]

通过进一步研究，对既往研究的二氧化硅气凝胶[55]进行微波烧结和普通烧结比较发现，采用普通马弗吕烧结时，样品在热处理过程中由于热应力的作用发生脆裂(图 17a)，而采用微波烧结的样品相对于原来的样品，其最大压缩强度提升至 20 MPa (图 17b)以上，说明微波烧结相对于普通烧结优势明显，且能一定程度提高多孔气凝胶的强度。

这一结果为多孔材料的“点对点局部烧结”理论提供了有力依据。此外，相关研究表明：微波烧结可以显著降低硅铝复合气凝胶陶瓷的烧结温度并优化显微结构。上述成果对于推动气凝胶材料向气凝胶陶瓷进化升级具有重要理论参考和实践验证意义。此外，表 1 对前文的强化方法做了集中总结。



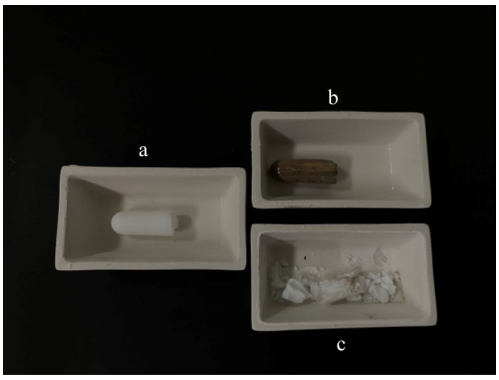
(a) Densification structure obtained by ordinary sintering



(b) Chain structure obtained by microwave sintering

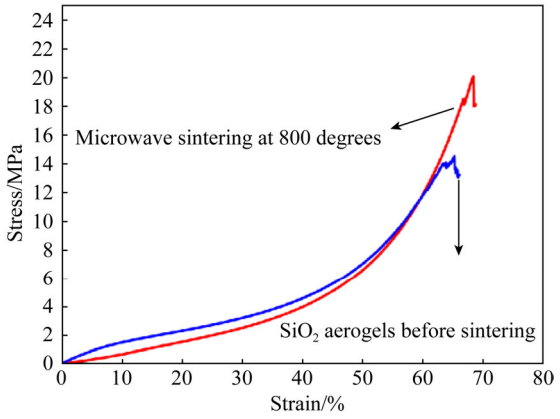
图 16　普通烧结与微波烧结硅铝氧化物陶瓷的 TEM 照片[60]

Fig. 16　TEM images of Si Al oxide ceramics sintered by conventional sintering and microwave sintering[60]



a is before sintering; b is microwave sintering at 800 dgrees; c is sintered at muffle furnace at 800 dgrees.

(a) SiO_2 aerogel samples



(b) Stress strain curve

图 17　二氧化硅气凝胶样品及其应力应变曲线

Fig. 17　SiO_2 aerogels and stress strain curve

表 1　气凝胶的强化方法

Table 1　Aerogel reinforcement method

Typical examples	Advantage	Shortcoming	Principle	Strategy	Compression modulus/MPa	Maximum compressive strength/MPa	References
Polymer reinforcement	Flexible	Relatively limited	Composite	A	3.72		[26]
Fiber reinforcement	Improved greatly	Relatively complex	Composite	A	3.0	2.50	[47]
Network reinforcement	Structural optimization	Relatively complex	Composite	A	16.9	2.13	[53]
Bionic reinforcement	Low cost	Difficult to control	Controlling conditions	B	200±7		[54]
Concentration reinforcement	Simple and intuitive	Narrow range of process parameters	Controlling conditions	B	21.23	14.42	[55]
Microwave sintering	Improved greatly	High equipment requirements	Controlling conditions	B		20.06	[60]

A repsents composite strengthening of components; B repsents process optimization strengthening.

3　总结

近年来，在持续广泛的研究中涌现了丰富多样的研究方法，气凝胶材料的结构和性能得到不断改善，特别在气凝胶的强度方面出现了很大提高。需要指出的是，在针对气凝胶材料的强度提高研究中，大多是通过引入其他组分进行复合，往往对气凝胶固有的优异特性产生不良影响。针对纯组分气凝胶体系的烧结增强能够真正解决气凝胶材料的强度问题，相关研究有待进一步加强。

目前针对气凝胶材料的增强研究大多集中在 SiO_2 组分体系，针对其他组分体系的研究还有待加强。此外，气凝胶材料制备技术的优化也是改进气凝胶材料性能并推进其实际应用的关键之一，

相关研究是本领域的又一热点。伴随气凝胶材料性能的改进，其应用已经受到越来越广泛的关注，特别是在能源、生物、信息等方面的应用研究报道逐年增多。

根据当前趋势，预计今后针对气凝胶材料的研究将更多集中在以下几个方面：1) 简化气凝胶的制备流程和工艺，降低成本；2) 改进优化常压干燥方法，取代超临界干燥；3) 深化对微波烧结气凝胶的研究，拓展对放电等离子烧结气凝胶的研究，完善气凝胶烧结强化理论；4) 加强对多种组分体系气凝胶(如金属气凝胶、有机/无机杂化气凝胶等等)的研究，扩展气凝胶材料的应用领域。

参考文献:

[1] KISTLER S S. Coherent expanded aerogels and jellies[J]. Nature, 1931, 127(3211): 741–741.

[2] AEGERTER M A, LEVENTIS N, KOEBEL M M. Aerogels handbook[M]. New York: Springer, 2011: 3–18.

[3] 乐弦, 章婷, 贾欢欢, 等. 气凝胶材料的发展趋势与应用前景[J]. 工程研究–跨学科视野中的工程, 2017, 9(6): 558–567.
YUE Xian, ZHANG Ting, JIA Huanhuan, et al. J Eng Stud (in Chinese), 2017, 9(6): 558–567.

[4] ÖZASLAN M, HERRMANN A K, WERHEID M, et al. Structural analysis and electrochemical properties of bimetallic Pd-Pt aerogels prepared by a two-step gelation process[J]. Chemcatchem, 2016. 9(5): 798–808.

[5] MROWIEC-BIAŁOŃ J, PAJA□K L, JARZE□BSKI A B, et al. Morphology of silica aerogels obtained from the process catalyzed by NH_4F and NH_4OH[J]. Langmuir, 1997, 13(1997): 6310–6314.

[6] KOCON L, DESPETIS F, PHALIPPOU J. Ultralow density silica aerogels by alcohol supercritical drying[J]. J Non-Cryst Solid, 1998, 225(1): 96–100.

[7] LI G. Preparation of silica aerogels by non supercritical drying[J]. Acta Phys-Chim Sin, 2003, 19(6): 504–508.

[8] MAGARAPHAN R. Mechanical, rheological, and swelling behavior of natural rubber/montmorillonite aerogels prepared by freeze-drying[J]. Appl Clay Sci, 2010, 50(2): 271–279.

[9] YE S, FENG J, WU P. Highly elastic graphene oxide-epoxy composite aerogels via simple freeze–drying and subsequent routine curing[J]. J Mater Chem A, 2013, 1(10): 3495.

[10] WEI T Y, CHANG T F, LU S Y, et al. Preparation of monolithic silica aerogel of low thermal conductivity by ambient pressure drying[J]. J Am Ceram Soc, 2007, 90(7): 2003–2007.

[11] 朱建军, 姚晶, 吕晓萌等. 超疏水介孔二氧化硅气凝胶的常压制备与性能表征[J]. 硅酸盐学报, 2009, 37(4): 512–515.
ZHU Jiangjun, YAO Jing, LV Xiaiomeng, et al. J Chin Ceram Soc (in Chinese), 2009, 37(4): 512–515.

[12] YANG H S, CHOI S Y, HYUN S H, et al. Ambient-dried low dielectric SiO_2 aerogel thin film[J]. J Non-Cryst Solids, 1997, 221(2/3): 151–156.

[13] WANG J, WEI Y, HE W, et al. A versatile ambient pressure drying approach to synthesize silica-based composite aerogels[J]. RSC Adv, 2014, 4(93): 51146–51155.

[14] RAO A P, RAO A V, PAJONK G M, et al. Effect of solvent exchanging process on the preparation of the hydrophobic silica aerogels by ambient pressure drying method using sodium silicate precursor[J]. J Mater Sci, 2007, 42(20): 8418–8425.

[15] PRAKASH S S, BRINKER C J, HURD A J, et al. Silica aerogel films prepared at ambient pressure by using surface derivatization to induce reversible drying shrinkage[J]. Nature, 1995, 375(6521): 439–443.

[16] RAO A P, PAJONK G M, RAO A V. Effect of preparation conditions on the physical and hydrophobic properties of two step processed ambient pressure dried silica aerogels[J]. J Mater Sci, 2005, 40(13): 3481–3489.

[17] PARMENTER K E, MILSTEIN F. Mechanical properties of silica aerogels[J]. J Non-Cryst Solids, 1998, 223(3): 179–189.

[18] WANG L, FENG J, JIANG Y, et al. Elastic methyltrimethoxysilane based silica aerogels reinforced with polyvinylmethyldimethoxysilane[J]. RSC Adv, 2019, 9(19): 10948–10957.

[19] BAETENS R, JELLE B R P, Gustavsen A. Aerogel insulation for building applications: A state-of-the-art review[J]. Energy Build, 2016, 43(4): 761–769.

[20] CUCE E, CUCE P M, WOOD C J, et al. Toward aerogel based thermal superinsulation in buildings: A comprehensive review[J]. Renewable Sustainable Energy Rev, 2014, 34: 273–299.

[21] KOEBEL M, RIGACCI A, ACHARD P. Aerogel-based thermal superinsulation: An overview[J]. J Sol–Gel Sci Technol, 2012, 63(3): 315–339.

[22] JENSEN K I, SCHULTZ J M, KRISTIANSEN F H. Development of windows based on highly insulating aerogel glazings[J]. J Non-Cryst Solids, 2004, 350: 351–357.

[23] RIGACCI A, MARECHAL J C, REPOUX M, et al. Preparation of polyurethane-based aerogels and xerogels for thermal superinsulationl[J]. J Non-Cryst Solids, 2004, 350: 372–378.

[24] KIM C, ZHAO D, LEE G, et al. Strong, machinable carbon aerogels for high performance supercapacitors[J]. Adv Funct Mater, 2016, 26(27): 4976–4983.

[25] ZHAO S, MALFAIT W J, ALBURQUERQUE N G, et al. Biopolymer aerogels: Chemistry, properties and applications[J]. Angew Chem., 2018, 130: 7704–7733.

[26] GUO H, NGUYEN B N, MCCORKLE L S, et al. Elastic low density aerogels derived from bis[3-(triethoxysilyl)propyl]disulfide, tetramethylorthosilicate and vinyltrimethoxysilane *via* a two-step process[J]. J Mater Chem, 2009, 19(47): 9054–9062.

[27] MEADOR M A B, SCHERZER C M, VIVOD S L, et al. Epoxy reinforced aerogels made using a streamlined process[J]. ACS Appl Mater Interf, 2010, 2(7): 2162–2168.

[28] MEADOR M A B, WEBER A S, HINDI A, et al. Structure-property relationships in porous 3D nanostructures: epoxy-cross-linked silica aerogels produced using ethanol as the solvent[J]. ACS Appl Mater Interf, 2009, 1(4): 894–906.

[29] LOY D A, SHEA K J. Bridged polysilsesquioxanes: Highly porous hybrid organic-inorganic materials[J]. Chem Rev, 1995, 95(5): 1431–1442.

[30] SHEA K J, LOY D A. Bridged polysilsesquioxanes. Molecular-engineered hybrid organic-inorganic materials[J]. Chem Mater, 2001, 13(10): 3306–3319.

[31] SHEA K J, LOY D A. A mechanistic investigation of gelation. The sol-gel polymerization of precursors to bridged polysilsesquioxanes[J]. Accounts Chem Res, 2001, 34(9): 707–716.

[32] ZHANG G H, DASS A, RAWASHDEH A M M, et al. Isocyanate-crosslinked silica aerogel monoliths: preparation and characterization[J]. J Non-Cryst Solids, 2004, 350: 152–164.

[33] LEVENTIS N, SOTIRIOU-LEVENTIS C, ZHANG G, et al. Nanoengineering strong silica aerogels[J]. Nano Letters, 200, 2(9): 957–960.

[34] RANDALL J P, MEADOR M A B, JANA S C, et al. Tailoring mechanical properties of aerogels for aerospace applications[J]. ACS Appl Mater Interf, 2011, 3(3): 613–626.

[35] HÜSING N, SCHUBERT U, MEZEI R, et al. Formation and structure of gel networks from $Si(OEt)_4/(MeO)_3Si(CH_2)_3NR'_2$ Mixtures (NR_2 = NH_2 or $NHCH_2CH_2NH_2$)[J]. Chem Mater, 1999, 11(2): 451–457.

[36] MEADOR M A B, FABRIZIO E F, ILHAN F, et al. Cross-linking amine-modified silica aerogels with epoxies: Mechanically strong lightweight porous materials[J]. Chem Mater, 2005, 17(5): 1085–1098.

[37] KATTI A, SHIMPI N, ROY S, et al. Chemical, physical, and mechanical characterization of isocyanate cross-linked amine-modified silica aerogels[J]. Chem Mater, 2006, 18(2): 285–296.

[38] MEADOR M A B, CAPADONA L A, MCCORKLE L, et al. Structure-property relationships in porous 3D nanostructures as a function of preparation conditions: Isocyanate cross-linked silica aerogels[J]. Chem Mater, 2007, 19(9): 2247–2260.

[39] MOHITE D P, LARIMORE Z J, LU H, et al. Monolithic hierarchical fractal assemblies of silica nanoparticles cross-linked with polynorbornene *via* romp: a structure-property correlation from molecular to bulk through nano[J]. Chem Mater, 2012, 24(17): 3434–3448.

[40] ZHANG Z, SHEN J, NI X, et al. Preparation and characterization of hydrophobic silica aerogels doped with fibers[J]. Rare Metal Mat Eng, 2008, 37: 16–19.

[41] 刘光武, 周斌, 倪星元, 等. 复合增强型 SiO_2 气凝胶的一步法快速制备与性能表征[J]. 硅酸盐学报, 2015, 43(4): 934–940.
LIU Guangwu, ZHOU Bing, NI Xingyuan, et al. J Chin Ceram Soc, 2015, 43(4): 934–940.

[42] LI L, YALCIN B, NGUYEN B N, et al. Flexible nanofiber-reinforced aerogel (xerogel) synthesis, manufacture, and characterization[J]. ACS Appl Mater Interf, 2009, 1(11): 2491–2501.

[43] MALEKI H, DURÃES L, PORTUGAL A. An overview on silica aerogels synthesis and different mechanical reinforcing strategies[J]. J Non-Cryst Solids, 2014, 385: 55–74.

[44] MEADOR M A B, VIVOD S L, MCCORKLE L, et al. Reinforcing polymer cross-linked aerogels with carbon nanofibers[J]. J Mater Chem, 2008, 18(16): 1843–1852.

[45] BO Y, DING S, WANG D, et al. Heat insulation properties of silica aerogel/glass fiber composites fabricated by press forming[J]. Mater Lett, 2012, 75: 204–206.

[46] LIU H, CHU P, LI H, et al. Novel three-dimensional halloysite nanotubes/silica composite aerogels with enhanced mechanical strength and low thermal conductivity prepared at ambient pressure[J]. J Sol–Gel Sci Technol, 2016, 80: 651–659.

[47] LI J, LEI Y, XU D, et al. Improved mechanical and thermal insulation properties of monolithic attapulgite nanofiber/silica aerogel composites dried at ambient pressure[J]. J Sol–Gel Sci Technol, 2017, 82(3): 702–711.

[48] ZHANG Z, SHEN J, NI X, et al. Hydrophobic silica aerogels strengthened with nonwoven fibers[J]. Macromol Sci Part A, 2006, 43(11): 1663–1670.

[49] ZHANG Z, SHEN J, NI X, et al. Mechanical reinforcement of silica aerogel insulation with ceramic fibers[C]//2008 2nd IEEE International Nanoelectronics Conference, Shanghai, China, 2008: 371–374.

[50] KAROUT A, BUISSON P, PERRARD A, et al. Shaping and mechanical reinforcement of silica aerogel biocatalysts with ceramic fiber felts[J]. J Sol–Gel Sci Technol, 2005, 36(2): 163–171.

[51] OH K, KIM D, KIM S. Ultra-porous flexible PET/Aerogel blanket for sound absorption and thermal insulation[J]. Fiber Polym, 2009, 10(5): 731–737.

[52] PARMENTER K E, MILSTEIN F S. Mechanical properties of silica aerogels[J]. J Non-Cryst Solids, 1998, 223(3): 179–189.

[53] SAI H, XING L, XIANG J, et al. Flexible aerogels based on an interpenetrating network of bacterial cellulose and silica by a non-supercritical drying process[J]. J Mater Chem A, 2013, 1: 7963–7970.

[54] HAN X, HASSAN K T, HARVEY A, et al. Bioinspired synthesis of monolithic and layered aerogels[J]. Adv Mater, 2018, 301: 706294.

[55] YUE X, XIANG J, CHEN J, et al. One pot rapid synthesis of ultra high strength hydrophobic bulk silica aerogels[J]. Mater Chem Front, 2020, 4(8): 2418–2427.

[56] BENAVENTE R, SALVADOR M D, PENARANDA-FOIX F L, et al. Mechanical properties and microstructural evolution of alumina–zirconia nanocomposites by microwave sintering[J]. Ceram Int, 2014, 40(7): 11291–11297.

[57] BIAN H M, YONG Y, YOU W, et al. Alumina–titania ceramics prepared by microwave sintering and conventional pressure-less sintering[J]. J Alloys Compd, 2012, 525: 63–67.

[58] ZHENG R R, WU Y, LIAO S L, et al. Microstructure and mechanical properties of Al/Ti,W)C composites prepared by microwave sintering[J]. J Alloys Compd, 2014, 590: 168–175.

[59] LUO M J, XU J L, ZHONG Z C. Microstructure and properties of Y_2O_3-doped steel-cemented WC prepared by microwave sintering[J]. Rare Metals, 2013, 32(5): 496–501.

[60] YUE X, CHEN J, LI H, et al. Effect of microwave sintering on morphology and structure of porous Al_2O_3-SiO_2 ceramics[C]//The 11th International Conference on High-Performance Ceramics, Kunming, China, 2019: 678:1–8.