

二氧化硅基多孔块材的制备及其热稳定性

张丽杰¹, 谷景华¹, 姚红英², 张跃¹

(1. 北京航空航天大学 材料科学与工程学院, 空天材料与服役教育部重点实验室, 北京 100191; 2. 复旦大学 物理系, 上海 200433)

摘要: 以非离子型表面活性剂 P123 和三甲基苯的微乳液为模板剂合成介孔 SiO_2 粉体. 以此粉体为原料, 经干压成型、烧结制备多孔 SiO_2 块材. 分别用 AlOOH 溶胶和 TiO_2 溶胶包覆多孔 SiO_2 粉体, 制成多孔 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 块材和 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 块材. 采用 XRD、SEM、TEM、 N_2 吸附法和阿基米德排水法对所制粉体和块材进行了表征, 并研究了块材的热稳定性. 结果表明, 600~700℃ 烧结的多孔 SiO_2 基块材的孔隙率为 74%~76%. 与多孔 SiO_2 块材相比, 在 800~1000℃ 范围内, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 块材的热稳定性显著提高, $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 块材的热稳定性在 800~900℃ 范围内有一定改善.

关键词: 多孔块材; 介孔; 二氧化硅; 热稳定性; 三氧化二铝
中图分类号: TQ174 **文献标识码:** A

Preparation and Thermal Stability of Porous Silica-based Monoliths

ZHANG Li-Jie¹, GU Jing-Hua¹, YAO Hong-Ying², ZHANG Yue¹

(1. Key Laboratory of Aerospace Materials and Performance (Ministry of Education), School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China; 2. Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract: Porous monoliths with high porosity and improved high temperature stability are required in heat insulation. Mesoporous SiO_2 powder was synthesized from tetraethyl orthosilicate using oil-in-water microemulsions composed of non-ionic surfactant P123 and 1,3,5-trimethylbenzene as template. Porous SiO_2 monoliths were prepared from the mesoporous SiO_2 powder by dry pressing followed by sintering. Porous $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ monoliths and $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ monoliths were prepared from mesoporous SiO_2 powders coated with boehmite Sol and titania Sol respectively. XRD, SEM, TEM, N_2 adsorption and Archimedes method were employed to characterize the powders and the monoliths. The thermal stability of the monoliths was studied. The porosity of the silica-based monoliths sintered at 600–700℃ is about 74%–76%. Compared with SiO_2 monolith, porous $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ monolith has much better thermal stability at 800–1000℃ and porous $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ monolith has an improved thermal stability at 800–900℃. It is indicated that alumina coating on porous silica particle surface can improve the high temperature stability of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ monolith.

Key words: porous monolith; mesoporous; silica; thermal stability; alumina

多孔材料广泛应用于分离、催化、隔热等领域, 是一类引人瞩目的功能材料^[1-3]. 对于多孔隔热材料, 孔隙率越高, 孔径越小, 材料的隔热性能越好. 当材料中的气孔直径小于空气中分子的平均自由程 69 nm 时, 气孔中空气的对流传热可忽略不计^[4-5].

此外, 在颗粒表面制备异质包覆层创造多层界面可减少热辐射.

纳米孔孔隙率在 80% 以上的多孔材料主要有气凝胶和以微乳液为模板制备的多孔粉体^[2,6-8], 纳米孔孔隙率较高的大尺寸块材的制备还比较困难. 目

收稿日期: 2010-10-25; 收到修改稿日期: 2010-12-20

基金项目: 国家自然科学基金(51072010) National Natural Science Foundation of China (51072010)

作者简介: 张丽杰(1986-), 女, 硕士研究生. E-mail: lijiesany@yahoo.cn

通讯作者: 谷景华, 副教授. E-mail: gujh@buaa.edu.cn

前研究较多且应用广泛的纳米孔隔热材料是二氧化硅气凝胶,但是二氧化硅气凝胶的力学强度低,长期使用温度仅为 650℃.研究表明,制备 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 或者 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合气凝胶可显著改善二氧化硅气凝胶的孔结构稳定性^[9-11].

与气凝胶相比,以非离子型表面活性剂 P123 和三甲基苯(TMB)的微乳液为模板合成的囊泡状泡沫体(MCF)粉体具备较窄的孔径分布,粉体较大的介孔孔径(20~50nm)和较厚的孔壁(3~4nm)使得孔结构稳定温度高达 900℃^[2,7-8].以微乳液为模板合成多孔粉体的工艺简单,耗时短,较经济.以这种多孔粉体为原料,采用传统陶瓷材料的制备方法可制备大尺寸块材,有望应用于高温隔热领域.

本研究制备了具有高比孔容的囊泡状泡沫结构 SiO_2 粉体,经干压成型、烧结制备多孔 SiO_2 块材.再分别用 AlOOH 溶胶和 TiO_2 溶胶包覆多孔 SiO_2 粉体,制成多孔 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 块材和 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 块材,研究了 SiO_2 块材、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 块材和 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 块材的高温热稳定性.

1 实验

1.1 SiO_2 基粉体的制备

将适量 P123($M_{\text{av}}=5800$, Aldrich)加入 1.6mol/L 盐酸溶液,在 37℃ 水浴中磁力搅拌 1.5h 后,逐滴加入适量三甲基苯(TMB, 97%, AR, 上海晶纯试剂有限公司),磁力搅拌 1.5 h,形成乳液.再滴加适量正硅酸乙酯(TEOS, SiO_2 含量大于 28%, AR, 西陇化工股份有限公司).反应物为 4g P123+3g TMB+0.041mol TEOS+0.24mol HCl+7.81mol H_2O ,反应混合物在 37℃ 水浴中磁力搅拌 20h 后转移至水热釜中,在 100℃ 恒温 48 h.将水热釜自然冷却至室温,用去离子水抽滤洗涤水热釜中的粉体产物三次,并在室温条件下干燥得到多孔 SiO_2 粉体^[7].

以 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (99%, AR)为原料,制备 AlOOH 溶胶^[12].用适量的 AlOOH 溶胶包覆多孔 SiO_2 粉体,经 100℃ 干燥后得到 $m_{\text{Al}_2\text{O}_3}/m_{\text{SiO}_2} = 1/50 \sim 1/15$ 的多孔 $\text{SiO}_2/\text{AlOOH}$ 粉体.

以 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ (99%, AR)为原料,制备聚合型 TiO_2 溶胶^[13].用适量的 TiO_2 溶胶包覆多孔 SiO_2 粉体,经 100℃ 干燥后得到 $m_{\text{TiO}_2}/m_{\text{SiO}_2} = 1/50 \sim 1/15$ 的多孔 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 粉体.

1.2 多孔 SiO_2 基块材的制备

将制备的粉体干压成型,形成 $\phi 15\text{mm}$ 坯体,压强为 72MPa.将坯体样品以 1℃/min 速度升温至

300℃,保温 3h 后以 5℃/min 升温至烧结温度,并恒温 3h.烧结温度分别为 600℃、700℃、800℃、900℃、1000℃.

1.3 多孔粉体与块材的表征

利用扫描电镜(SEM, JS-5800, JEOS)观察粉体的形貌和块材的微结构,加速电压为 10kV.用 N_2 吸附法(NOVA-1000, Quanta Chrome)测粉体样品的吸附等温线,测试前样品在 300℃ 真空脱气 4h,由吸附等温线的吸附分支采用 BJH 法计算样品的孔径分布,并由比孔容计算出粉体颗粒内部的孔隙率.用 X 射线衍射法(XRD, D8 Advance, Bruker)分析粉体和块材的物相,使用 $\text{Cu K}\alpha$ 射线源, X 射线管电压为 40kV,管电流 40mA,扫描范围为 5°~80°,扫描速度 6°/min.采用阿基米德排水法测定多孔块材的孔隙率.

2 结果和讨论

2.1 多孔 SiO_2 粉体的形貌与孔分布

制备的多孔 SiO_2 粉体经 500℃ 焙烧 3h 后,其形貌如 SEM 照片(图 1)所示,有一定程度的化学团聚.孔结构如 TEM 照片(图 2)所示,粉体具有类似六方排布的介孔,但是孔排布有序性差.大部分介孔的孔径在 20~30nm 之间,孔壁厚约为 3nm.

由吸附等温线的吸附分支采用 BJH 法计算得到的多孔 SiO_2 粉体的孔径分布如图 3 所示. SiO_2 粉体中的孔以介孔为主,有少量 50~100nm 的大孔,孔径分布的峰值为 24.6nm. XRD 实验结果表明,所制多孔 SiO_2 粉体具有无定形结构. N_2 吸附实验测得其比孔容为 1.547 cm^3/g ,根据无定形 SiO_2 的理论密度 2.2 g/cm^3 ,可计算出 SiO_2 粉体颗粒内孔隙率为 77.3%.

2.2 多孔 SiO_2 块材的微结构与热稳定性

以多孔 SiO_2 粉体为原料,采用干压法成型,烧

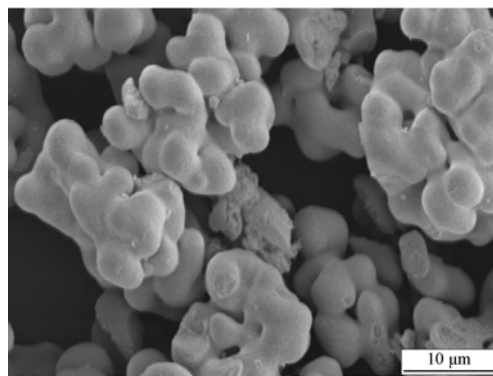


图 1 500℃ 焙烧 3h 的 SiO_2 粉体的 SEM 照片

Fig. 1 SEM image of the SiO_2 powder calcined at 500℃ for 3h

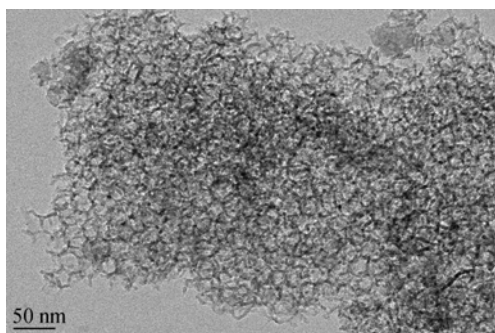
图2 500℃焙烧3h的SiO₂粉体的TEM照片

Fig. 2 TEM image of the SiO₂ powder calcined at 500°C for 3h

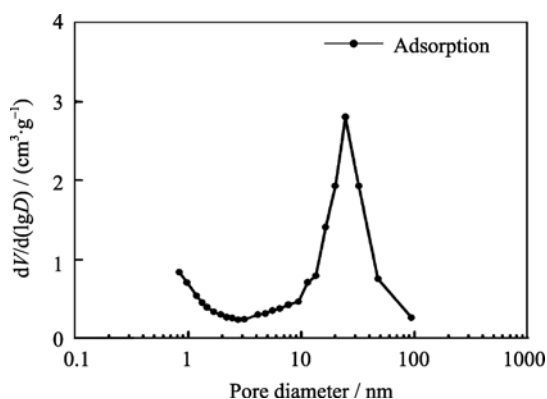
图3 500℃焙烧3h的SiO₂粉体的孔径分布

Fig. 3 Pore size distribution of calcined at 500°C for 3h SiO₂ powder

结后得到的多孔 SiO₂ 块材的孔隙率和收缩率随烧结温度的变化如图4所示. 经 600℃ 烧结, 多孔 SiO₂ 块材的孔隙率为 75%, 坯体的线收缩率约为 8%. 烧结温度在 600~700℃ 范围内, 块材的孔隙率和坯体的收缩率随烧结温度的升高变化不明显. 烧结温度高于 700℃, 收缩率随烧结温度的升高明显增大, 孔隙率随烧结温度的升高显著降低. 经 1000℃ 烧结的 SiO₂ 块材, 孔隙率已降为 16%, 收缩率高于 30%.

干压成型的多孔 SiO₂ 坯体中, 颗粒接触点处存在残余应力. 在烧结开始阶段, 受这种残余应力作用, 坯体密度增加, 产生一定收缩, 使得 600℃ 烧结

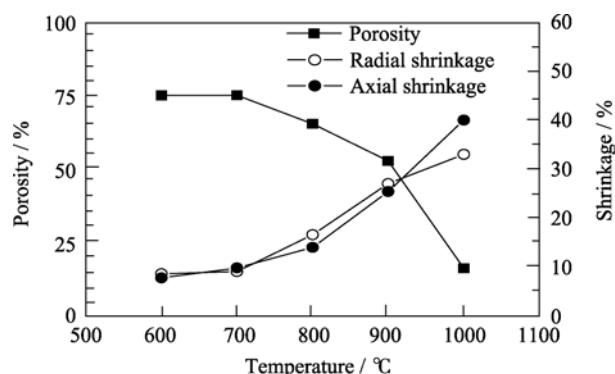
图4 SiO₂ 块材的孔隙率和收缩率随烧结温度的变化

Fig. 4 Variations of the porosity and the shrinkage of SiO₂ monolith with sintering temperature

后块材的收缩率较大, 达 8%. 烧结温度较低时, 多孔 SiO₂ 块材主要通过扩散传质进行固相烧结. 在 600~700℃ 范围内, 多孔 SiO₂ 块材的固相传质主要以表面扩散形式进行, 颗粒之间烧结, 但是颗粒内部孔壁之间固相传质不显著, 孔结构无明显变化, 因此, 孔隙率和收缩率均变化不大. 当烧结温度高于 700℃ 时, 随着烧结温度升高, 表面扩散和界面扩散加快, 颗粒之间烧结更明显, 颗粒表层的孔结构被破坏; 同时随烧结温度升高, 多孔 SiO₂ 颗粒内部的固相传质使颗粒内部孔隙率降低, 颗粒收缩. 颗粒收缩和颗粒之间的烧结均导致收缩率增大. 当温度升高到接近 1000℃ 时, 在多孔 SiO₂ 颗粒内部孔壁之间固相传质较快, 导致颗粒内部介孔的破坏, 并且颗粒间烧结程度显著增大, 从而使 1000℃ 时孔隙率显著降低, 收缩率超过 30%.

图5是分别经 600℃、700℃、1000℃ 烧结的 SiO₂ 块材的断面 SEM 照片, 从图中可以看出, 烧结温度在 600~700℃ 范围内, 块材的微结构没有明显变化; 经过 1000℃ 烧结后, 块材中颗粒之间结合紧密, 烧结现象明显. 这与 SiO₂ 块材的孔隙率和收缩率随烧结温度的变化规律相符.

2.3 多孔 SiO₂/Al₂O₃ 和 SiO₂/TiO₂ 块材的微结构与热稳定性

图6是经 1000℃ 烧结的 SiO₂ 块材和 SiO₂/Al₂O₃

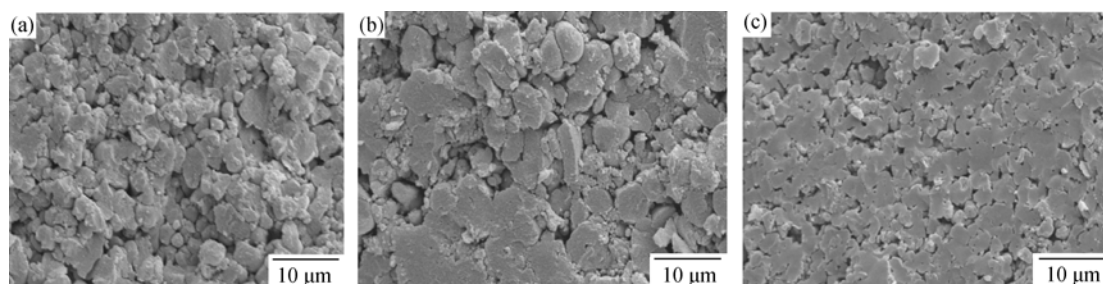
图5 经不同温度烧结的SiO₂块材的断面SEM照片

Fig. 5 SEM images of SiO₂ monoliths sintered at different temperatures

(a) 600°C (b) 700°C (c) 1000°C

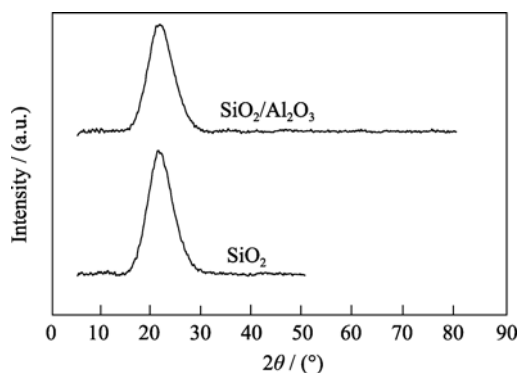


图 6 经 1000℃ 烧结的 SiO₂ 块材和 SiO₂/Al₂O₃ 块材的 XRD 图谱

Fig. 6 XRD patterns of SiO₂ monoliths and SiO₂/Al₂O₃ monolith sintered at 1000℃

块材($m_{\text{Al}_2\text{O}_3}/m_{\text{SiO}_2}=1/15$)的 XRD 图谱, 图中未出现晶态 Al₂O₃ 的衍射峰. 李月明等^[14]采用溶胶-凝胶法制备 AlOOH 溶胶并研究了其经不同温度焙烧后的物相变化, 结果表明 AlOOH 在 400℃ 以上焙烧, 开始出现晶态 Al₂O₃, 在 1000℃ 焙烧后, δ -Al₂O₃ 和 θ -Al₂O₃ 共存. 由此可知, 烧结温度达到 600℃ 时, 坯体 SiO₂/AlOOH 中的 AlOOH 已经转化为 Al₂O₃. 因为 Al₂O₃ 在 600~1000℃ 传质较慢, 如果 AlOOH 在多孔 SiO₂ 粉体颗粒表面分散较好, 在烧结过程中不形成较大的 Al₂O₃ 晶粒, 在 XRD 图谱中就没有 Al₂O₃ 的衍射峰出现. 因此, 可以推断, $m_{\text{Al}_2\text{O}_3}/m_{\text{SiO}_2}$ 低于 1/15 时, 亲水性的 AlOOH 溶胶可以较均匀地包覆在表面-OH 丰富的多孔 SiO₂ 颗粒表面.

图 7 是经 600~1000℃ 烧结的 SiO₂/TiO₂ 块材 ($m_{\text{TiO}_2}/m_{\text{SiO}_2}=1/20$) 和经 1000℃ 焙烧的 TiO₂ 凝胶的 XRD 图谱. 在图 7 中, 经 600~800℃ 烧结的多孔

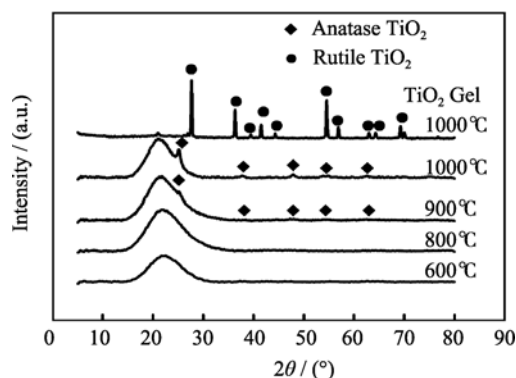


图 7 经 600~1000℃ 烧结的 SiO₂/TiO₂ 块材和经 1000℃ 焙烧的 TiO₂ 凝胶的 XRD 图谱

Fig. 7 XRD patterns of SiO₂/TiO₂ monoliths sintered at 600~1000℃ and TiO₂ Gel calcined at 1000℃

SiO₂/TiO₂ 块材没有 TiO₂ 晶相衍射峰, 900℃ 烧结后出现微弱的锐钛矿型 TiO₂ 衍射峰, 1000℃ 烧结后锐钛矿型 TiO₂ 的衍射峰增强.

一般情况下, TiO₂ 凝胶到晶态 TiO₂ 的转变在 400℃ 左右完成, 根据 800℃ 烧结后 SiO₂/TiO₂ 块材没有晶态 TiO₂ 衍射峰的结果可推断, TiO₂ 较均匀地分散在 SiO₂ 颗粒表面, 在 600~800℃ 烧结, 多孔 SiO₂ 颗粒表面的 TiO₂ 层传质较慢, 难以形成较大的 TiO₂ 颗粒. 在 900~1000℃ 烧结, 随着烧结温度升高, 多孔 SiO₂ 颗粒表面的 TiO₂ 层传质加快, 形成 TiO₂ 晶粒并逐渐长大, 在 XRD 图谱中, TiO₂ 相的衍射峰强度增大. 1000℃ 烧结后, TiO₂ 凝胶已转化为金红石相, 而在 SiO₂/TiO₂ 块材中的 TiO₂ 却仍为锐钛矿相, 这可能是由于包覆 SiO₂ 颗粒的 TiO₂ 层较薄, 形成的 TiO₂ 晶粒小, 而且缺陷较多, 难以转化成金红石结构, 有文献报道从锐钛矿到金红石的相转变温度因粒径小而升高^[15].

$m_{\text{Al}_2\text{O}_3}/m_{\text{SiO}_2}$ 和 $m_{\text{TiO}_2}/m_{\text{SiO}_2}$ 在 1/50~1/15 范围内, SiO₂/Al₂O₃ 块材和 SiO₂/TiO₂ 块材孔隙率和收缩率随包覆量的变化均不明显. 700℃ 烧结后, SiO₂/Al₂O₃ 块材的孔隙率约为 75%, 线收缩率不足 8%; SiO₂/TiO₂ 块材孔隙率约为 75%, 收缩率在 8%~12% 范围内.

分别以 SiO₂/AlOOH 粉体($m_{\text{Al}_2\text{O}_3}/m_{\text{SiO}_2}=1/30$) 和 SiO₂/TiO₂ 粉体($m_{\text{TiO}_2}/m_{\text{SiO}_2}=1/35$) 为原料, 采用干压法成型, 在不同温度烧结制备多孔 SiO₂/Al₂O₃ 块材和 SiO₂/TiO₂ 块材, 其孔隙率随烧结温度的变化如图 8 所示, 线收缩率(以块材轴向收缩率表示)随烧结温度的变化如图 9 所示. 与多孔 SiO₂ 块材相比, 烧结温度在 700~1000℃ 范围内, 多孔 SiO₂/Al₂O₃ 块材孔隙率的下降幅度明显减小, 1000℃ 烧结后 SiO₂/Al₂O₃ 块材孔隙率仍为 54%; 多孔 SiO₂/TiO₂ 块

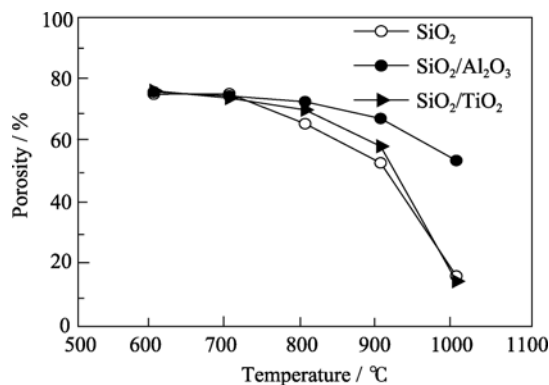


图 8 多孔 SiO₂ 基块材的孔隙率随烧结温度的变化

Fig. 8 Variations of the porosity of SiO₂-based monoliths with sintering temperature

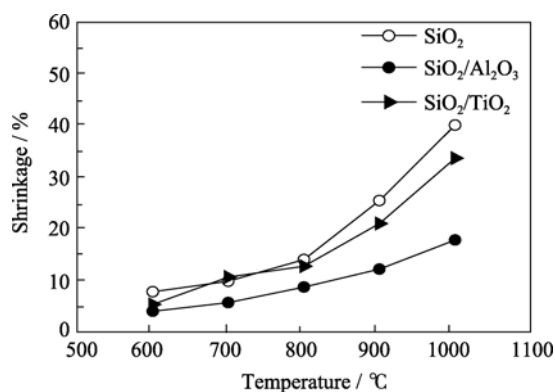


图9 多孔 SiO₂ 基块材的线收缩率随烧结温度的变化

Fig. 9 Variations in the shrinkage of SiO₂-based monoliths with sintering temperature

材只在 700~900℃ 范围内孔隙率下降幅度有所减小. 烧结温度在 600~1000℃ 范围内, 与多孔 SiO₂ 块材相比, 多孔 SiO₂/Al₂O₃ 块材的线收缩率显著降低, 1000℃ 烧结后线收缩率约为 20%; 多孔 SiO₂/TiO₂ 块材的收缩率降低幅度不大.

图 10 和图 11 分别是经不同温度烧结的多孔 Al₂O₃/SiO₂ 块材和 SiO₂/TiO₂ 块材的断面 SEM 照片. 烧结温度在 600~1000℃ 范围内, Al₂O₃/SiO₂ 块材的微结构变化不明显, 只是经 1000℃ 烧结的块材中颗粒变小, 颗粒间的孔隙变小、减少. 比较图 10(c) 与图 5(c), 可以看出多孔 SiO₂ 颗粒表面 Al₂O₃ 的存在阻碍了颗粒之间的致密化. 烧结温度在 600~900℃

范围内, SiO₂/TiO₂ 块材的微结构没有特别明显变化, 但经 1000℃ 烧结的 SiO₂/TiO₂ 块材中颗粒间烧结十分明显, 表明在 1000℃ 烧结时, 多孔 SiO₂ 颗粒表面包覆的 TiO₂ 不能阻止致密化过程. 这与多孔 Al₂O₃/SiO₂ 块材、SiO₂/TiO₂ 块材的孔隙率和收缩率随烧结温度的变化规律相符.

上述研究结果表明, 与 SiO₂ 块材相比, 多孔 SiO₂/Al₂O₃ 块材孔结构的热稳定性在 800~1000℃ 范围内显著提高, 多孔 SiO₂/TiO₂ 块材的热稳定性在 800~900℃ 范围内有一定改善. 这种差异可能来源于不同材料的烧结(致密化)温度差异, 不同材料的烧结温度不同导致其烧结收缩出现的温度也不相同. 采用溶胶包覆多孔 SiO₂ 粉体颗粒, 在颗粒尺度上形成 SiO₂/Al₂O₃ 和 SiO₂/TiO₂ 核壳结构. 烧结时, 多孔 SiO₂ 内核分别与 Al₂O₃、TiO₂ 外壳形成化学结合^[11]. Al₂O₃、TiO₂ 的烧结温度均高于无定形 SiO₂ 的烧结温度, 所以, 相同温度条件下, Al₂O₃、TiO₂ 的收缩率均低于无定形结构的多孔 SiO₂ 的收缩率. 当温度超过 800℃ 时, 多孔 SiO₂ 开始烧结, 在 SiO₂/Al₂O₃ 块材中, 由于 Al₂O₃ 存在于多孔 SiO₂ 颗粒表面, 阻碍了多孔 SiO₂ 颗粒之间的扩散传质, 从而减少了多孔 SiO₂ 颗粒之间的烧结收缩; 又由于 Al₂O₃ 的收缩率低于无定形结构的多孔 SiO₂ 的收缩率, 在 Al₂O₃ 外壳层的作用下多孔 SiO₂ 颗粒的内部烧结收缩也受到了抑制, 所以, SiO₂/Al₂O₃ 块材的热稳定性优于

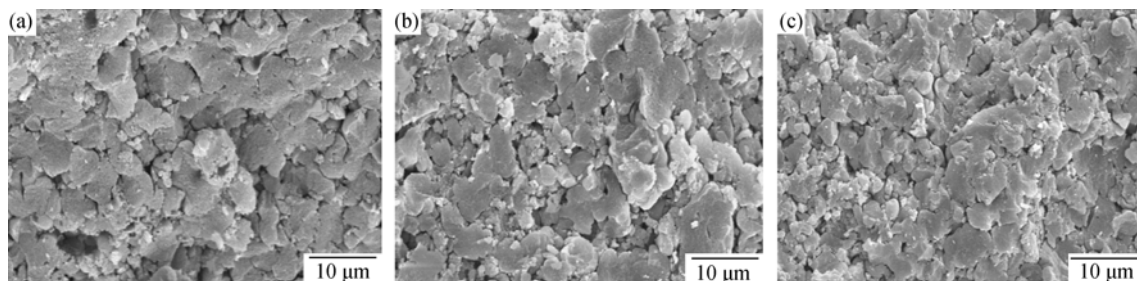


图 10 不同温度烧结的 SiO₂/Al₂O₃ 块材的断面 SEM 照片

Fig. 10 SEM images of SiO₂/Al₂O₃ monoliths sintered at different temperatures
(a) 600℃; (b) 700℃; (c) 1000℃

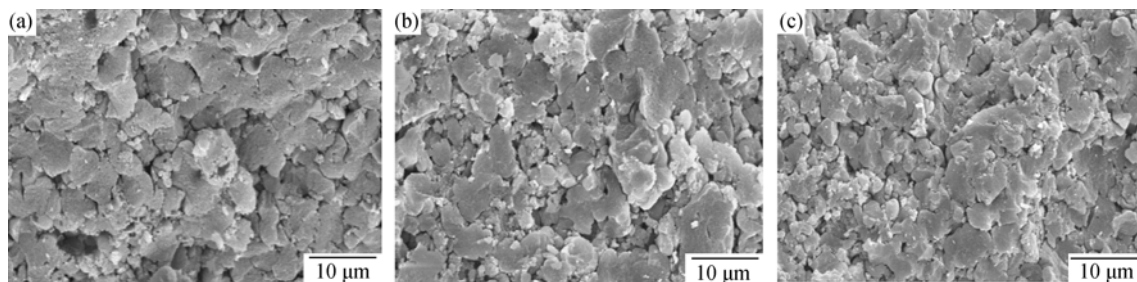


图 11 不同温度烧结的 SiO₂/TiO₂ 块材的断面 SEM 照片

Fig. 11 SEM images of SiO₂/TiO₂ monoliths sintered at different temperatures
(a) 600℃; (b) 900℃; (c) 1000℃

SiO₂ 块材, 即多孔 SiO₂ 颗粒表面包覆 Al₂O₃ 之后热稳定性明显提高.

多孔 SiO₂/TiO₂ 块材的高温热稳定性不如 SiO₂/Al₂O₃ 块材, 可能是因为多孔 SiO₂ 颗粒表面的 TiO₂ 通过表面扩散聚集, 形成 TiO₂ 晶粒, 使得部分 SiO₂ 暴露在颗粒表面, 核壳结构被改变. 在 900~1000℃ 范围内, 随着烧结温度升高, TiO₂ 晶粒长大, 暴露的 SiO₂ 表面积增大, TiO₂ 对 SiO₂ 块材烧结的阻碍作用消失.

3 结论

1) 以正硅酸乙酯为前驱体、非离子型表面活性剂 P123 和三甲基苯形成的微乳液为模板可合成比孔容大于 1.5cm³/g 的介孔 SiO₂ 粉体. 以此粉体为原料, 采用干压成型、烧结可制备孔隙率达 75% 的多孔 SiO₂ 块材. 烧结温度高于 700℃ 时, 多孔 SiO₂ 块材的孔隙率随烧结温度的升高明显下降.

2) 由分别用 AlOOH 溶胶和 TiO₂ 溶胶包覆的介孔 SiO₂ 粉体制备的多孔 SiO₂/Al₂O₃ 块材和多孔 SiO₂/TiO₂ 块材, 在 600~700℃ 烧结后, 孔隙率为 74%~76%. 与多孔 SiO₂ 块材相比, 多孔 SiO₂/Al₂O₃ 块材的热稳定性在 800~1000℃ 显著提高, 多孔 SiO₂/TiO₂ 块材的热稳定性在 800~900℃ 范围内有一定改善. 介孔 SiO₂ 颗粒表面的 Al₂O₃ 层使多孔 SiO₂/Al₂O₃ 块材的热稳定性显著提高.

参考文献:

- [1] Ping E W, Wallace R, Pierson J, *et al.* Highly dispersed palladium nanoparticles on ultra-porous silica mesocellular foam for the catalytic decarboxylation of stearic acid. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2010, **132**(1/2): 174–180.
- [2] Han Y, Lee S S, Ying J Y. Spherical siliceous mesocellular foam particles for high-speed size exclusion chromatography. *Chem. Mater.*, 2007, **19**(9): 2292–2298.
- [3] Zhang F Z, Takeaki K, Masayoshi F J, *et al.* Gelcasting fabrication of porous ceramics using a continuous process. *Journal of the European Ceramic Society*, 2006, **26**(4/5): 67–71.
- [4] 邓蔚, 钱立军. 纳米孔硅质绝热材料. *宇航材料工艺*, 2002, **32**(1): 1–7.
- [5] 罗森诺 W M. 传热学基础手册. 北京: 科学出版社, 1992: 304–341.
- [6] Jones S M. Aerogel: space exploration applications. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2006, **40**(2/3): 351–357.
- [7] Schmidt-Winkel P, Zhao D Y, Stucky G D, *et al.* Mesocellular siliceous foams with uniformly sized cells and windows. *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**(1): 254–255.
- [8] Schmidt-Winkel P, Lukens W W, Yang P D, *et al.* Microemulsion templating of siliceous mesostructured cellular foams with well-defined ultralarge mesopores. *Chem. Mater.*, 2000, **12**(3): 686–696.
- [9] 冷映丽, 沈晓东, 崔升, 等. 不同制备方法对 TiO₂-SiO₂ 复合气凝胶结构的影响. *化工新型材料*, 2008, **36**(8): 57–58.
- [10] 武伟, 冯坚, 张长瑞. Al₂O₃-SiO₂ 气凝胶的制备及性能研究. *材料导报*, 2008, **22**(S3): 349–351.
- [11] Aravind P R, Mukundan P, Krishna P, *et al.* Mesoporous silica-alumina aerogels with high thermal pore stability through hybrid Sol-Gel route followed by subcritical drying. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2006, **96**(1/2/3): 14–20.
- [12] 吴建锋, 徐晓虹, 张欣. 以硝酸铝为原料制备铝溶胶的研究. *陶瓷学报*, 2007, **28**(3): 155–159.
- [13] 王英锋, 李雪, 刘云义. 溶胶-凝胶法制备二氧化钛溶胶. *合成化学*, 2008, **16**(6): 705–708.
- [14] 李明月, 周健儿, 马光华. 溶胶-凝胶法制备 Al₂O₃ 纳米粉. *中国陶瓷*, 2002, **38**(5): 4–6.
- [15] Yang J, Zhang J, Zhu L W, *et al.* Synthesis of nano titania particles embedded in mesoporous SBA-15: characterization and photocatalytic activity. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, **137**(2): 952–958.