

硅铝基气凝胶复合材料的合成方法及耐高温方面的应用

高军昌¹, 范志强¹, 赵晋¹, 张译尹¹, 朱豪翔¹, 金辉乐², 张伟明², 尹德武¹, 薛峰^{2*}

¹温州大学化学与材料工程学院, 浙江 温州

²温州大学新材料与产业技术研究院, 浙江 温州

收稿日期: 2021年10月8日; 录用日期: 2021年11月1日; 发布日期: 2021年11月8日

摘要

硅铝基气凝胶具有优良的物理化学性质, 如高孔隙率、高比表面积、低密度和低导热系数。除了优异的性能外, 还可以根据预期用途对其进行改性。虽然硅铝基气凝胶经常被用作热绝缘体, 但是也存在一些缺点, 如在高温条件(1000℃以上)下机械强度低和尺寸稳定性差等, 所以它们的一些性能需要改进。因此本文介绍了硅铝基气凝胶的合成途径, 包括不同的来源不同的前体, 以及在隔热方面的改性方法, 并且讨论了它们在隔热方面的应用。

关键词

硅铝基气凝胶, 合成途径, 复合材料, 掺杂改性, 沉积改性, 隔热

Synthesis Method of Silica-Aluminum Based Aerogel Composites and Their Application in High Temperature Resistance

Junchang Gao¹, Zhiqiang Fan¹, Jin Zhao¹, Yiyin Zhang¹, Haoxiang Zhu¹, Huile Jin², Weiming Zhang², Dewu Yin¹, Zheng Xue^{2*}

¹College of Chemistry & Materials Engineering, Wenzhou University, Wenzhou Zhejiang

²Institute of New Materials and Industrial Technology, Wenzhou University, Wenzhou Zhejiang

Received: Oct. 8th, 2021; accepted: Nov. 1st, 2021; published: Nov. 8th, 2021

*通讯作者。

文章引用: 高军昌, 范志强, 赵晋, 张译尹, 朱豪翔, 金辉乐, 张伟明, 尹德武, 薛峰. 硅铝基气凝胶复合材料的合成方法及耐高温方面的应用[J]. 材料科学, 2021, 11(11): 1120-1129. DOI: 10.12677/ms.2021.1111130

Abstract

Silica-alumina-based aerogels have excellent physicochemical properties such as high porosity, high specific surface area, low density, and low thermal conductivity. In addition to the excellent properties, they can be modified according to the intended use. Although silica-alumina-based aerogels are often used as thermal insulators, there are some disadvantages, such as low mechanical strength and poor dimensional stability at high temperature conditions (above 1000 °C), so some of their properties need to be improved. Therefore, this paper presents the synthesis pathways of silica-alumina-based aerogels, including different precursors from different sources, and the modification methods in thermal insulation, and discusses their applications in thermal insulation.

Keywords

Silica-Alumina-Based Aerogel, Synthetic Pathway, Composite Material, Doping Modification, Deposition Modification, Thermal Insulation

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

如今,技术发展相当迅速,对新材料和新应用的探索是持续的。同时,在改进现有材料方面也有大量工作。其中气凝胶是一种在多个领域具有巨大应用潜力的材料,特别是在航空航天、生物医学和环境领域[1]。“气凝胶”一词是由 Samuel Stephens Kistler 在 1932 年首次提出的,用来指代液相被气相取代,而凝胶网络没有崩溃的凝胶[2]。气凝胶可以由金属/金属氧化物或盐类前体合成,硅基气凝胶是研究最广泛的类型。气凝胶可以从一种前体(纯)或不同来源的前体(混合)的混合物中获得。其中混合气凝胶是其中两个或更多的网络形成元素被结合在一起,例如硅、钛、锆或铝,从而产生具有耐高温特性的材料[3]。

硅基气凝胶是无定形材料,其骨架密度接近无定形二氧化硅,呈现出高孔隙率和低体积密度。它们通常具有中孔网络,相互连接的孔径通常在 5 至 100 纳米之间,平均孔径在 20 至 40 纳米之间[4],这使其具有高比表面积的性质(500~1200 m²/g)。硅基气凝胶的其他两个重要特征是其非常低的热导率(0.012~0.020 W/(m·K))和不可燃的特性,使其成为有前途的保温系统材料。尽管有这些特性,但是硅基气凝胶在温度超过 500 °C~600 °C 时,与陶瓷的连接结构会出现薄弱化,导致其失去耐高温的特性。以往的研究结果表明在二氧化硅基体上引入 15%~25% 的具有较高尺寸热稳定性的耐高温成分(氧化铝),可使二氧化硅气凝胶的孔隙稳定性维持到 1200 °C [5]。

与硅基气凝胶一样,纯氧化铝基气凝胶通常用氧化铝前体获得,铝烷氧化物和铝盐是最常用的化合物[6]。据报道,Al₂O₃ 气凝胶表现出优异的耐高温性能,可在 1300 °C 以上的高温下保持初始结构和隔热性能[7] [8] [9]。氧化铝气凝胶具有低密度、高温稳定性、高孔隙率和高比表面积的特点,在 1000 °C 以上的高温下,其催化性能和隔热性能[10]优于任何其他单体气凝胶。因此,Al₂O₃ 气凝胶逐渐成为用于高温领域的主要材料[11] [12]。通常 Al₂O₃ 气凝胶的制备是通过使用有机铝盐或无机铝盐作为前驱体进行制备[13] [14] [15] [16]。以水合氧化铝盐(Al₂O₃·6H₂O 和 Al(NO₃)₃·9H₂O)或醇铝盐[17]为前驱体的溶胶-凝胶

法是制备氧化铝气凝胶的主要方法。其中使用有机铝盐(如醇氧化铝)作为前驱体制备的气凝胶具有良好的成型性和优异的性能[18] [19]。但是到目前为止, 仍然存在一些阻碍其工业应用的挑战, 如溶胶-凝胶工艺、干燥工艺和热处理中的严重收缩、机械强度低[20], 以及缺乏成型性和可加工性等[21]。

当前, 节能减排是实现社会经济可持续发展的有效途径。隔热材料能有效降低发电、传输、储存和使用过程中的热损失, 已广泛应用于民用和军事领域, 如工业管道、建筑、航空航天和消防服[22] [23] [24] [25] [26]。尽管目前已经有多种改性研究成果, 但是寻找合适的方法来制备耐高温的气溶胶复合材料仍然是一项具有挑战性的任务。所以本文讨论了溶胶-凝胶工艺和制备程序, 以及硅铝基混合气凝胶的特性和耐热方面的应用, 以期对以后的研究起到帮助。

2. 气凝胶概况

溶胶由胶体颗粒(通常为 1~100 纳米)在液体中的分散体组成。这些溶胶的稳定性是由一定时间内没有凝结或凝胶化的情况决定的[27]。已知最古老的实验室溶胶是由法拉第在 1853 年用黄金合成的。从那时起, 就有必要了解这些胶体系统的性质和行为[27]。Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO)理论对理解溶胶化学做出了巨大贡献, 该理论通过范德瓦尔斯吸引力和静电排斥力这两种力量的平衡来描述胶体悬浮液的形成和稳定性[28]。DLVO 理论解释了胶体结块或分离的趋势, 它结合了上述两种力的曲线。通过溶胶-凝胶加工方法制备的溶胶的物理化学性质取决于几个可以影响反应发生的因素, 在这些因素中, pH 值、温度、前体与溶剂和前体与水的摩尔比、催化剂的类型及其浓度和时间是最重要的。用于通过溶胶-凝胶制备胶体悬浮液的前体主要是烷氧基化物和盐类。

其中硅氧基气凝胶的极低导热性源自于其固有的纳米多孔结构[29] [30] [31]。氧化铝气凝胶块体通常由大量充满空气的纳米孔(>90%)组成, 其孔径主要分布在 20~50 nm 范围内, 因此通过气体传热受到很大限制。此外, 氧化铝气凝胶的低密度和细长的三维网络骨架也显著限制了固体传热。所以, 氧化铝气凝胶通常被称为“超级隔热材料” [32], 一般预计可用于超过 800°C 的高温场景, 如航空航天和工业节能的热保护[33] [34]。然而, 随着工业的逐步发展, 其耐热性能已经不能够满足于特定场景的应用需求。

同时一些依赖昂贵的原材料和复杂的工艺的改性研究仍处于实验室阶段, 难以进行大规模工业化生产, 所以使用廉价工艺制备具有增强耐热性的氧化铝气凝胶对于工业高温应用的发展至关重要。目前, 制备氧化铝气凝胶的前驱体主要包括醇铝盐, 如丁醇铝(ASB)或异丙醇(AIP), 以及氧化铝无机盐, 如氯化铝($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)和硝酸铝($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)。虽然醇铝氧化物是制备氧化铝或氧化铝复合气凝胶的主要前驱体, 但它们也存在一些缺陷, 不适合工业化生产。目前来说, 醇铝氧化物具有超高的反应活性和复杂的化学途径, 导致反应过程难以控制。此外, 醇铝氧化物相对昂贵且不环保。相比之下, 氧化铝无机盐在凝胶制备过程中易于控制, 且更经济。并且研究人员已经开发了许多策略, 包括离子交换树脂、电吸附离子去除和无机离子交换器去除氯离子等[35]。Chen 等[36]以 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为前驱体制备了 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 气凝胶, 发现 Al/Si 摩尔比为 3:1 的样品具有更好的隔热性能和热稳定性, 但氧化铝比例过高, 不适合工业化生产。同时, Wu 等[37]以正硅酸乙酯和 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为前驱体制备了 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 复合气凝胶, 在 600°C 热处理后显示出 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相。然而, 在 1000°C 热处理后, 由于体积收缩, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 复合气凝胶的比表面积下降到 277.7 m^2/g 。

3. 气溶胶制备过程

溶胶-凝胶过程是一种自下而上的固体材料合成方法, 在低温(通常为 100°C 以下)的液体介质中进行。在无机凝胶的情况下, 固体是由聚合过程产生的, 该过程涉及到给定前体的金属或类金属原子(M)之间形成的 M-OH-M 或 M-O-M 的架桥结构[38]。通过溶胶-凝胶过渡形成的无机凝胶包括两个相互关

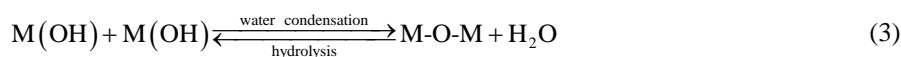
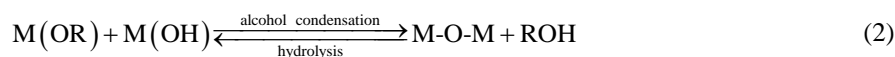
联的主要阶段：一是从金属/金属胶体前体(溶胶)形成胶体悬浮液，二是随后形成三维内聚网络(凝胶)。以下详细介绍每种前体凝胶形成的过程。

3.1. 金属/金属类烷氧基化物

以氧化铝前体为例，溶胶-凝胶工艺包括通过前体的水解产生反应性前体，然后进行缩合反应和聚合反应形成凝胶。在水解过程中，水中的氧原子对金属/金属类烷氧基原子的亲核进行攻击[39]，导致氧化铝基团(OR, R-烷基)被反应性羟基取代，通过这个过程释放的乙醇分子的和金属/金属胶体氢氧化物形成 M-OH (公式(1))。并且这个过程是可逆的，当环境处于较高的温度(270~370℃)时，反应会逆向进行重新生成水分子和氧化铝基团[40]。



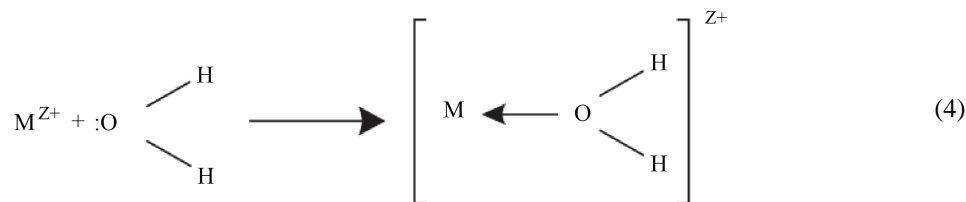
一旦水解开始发生，体系的溶胶化就会开始(见公式(2)和公式(3))，通常为了增加凝结的速度会引入酸或者酶作为催化剂。在催化剂的作用下，反应不断朝着正向进行，从二聚物到三聚物、环状四聚物等，一段时间后，溶体的粘度不断增加，从而整体凝胶化[41]。凝胶由氧化物的三维固体网络构成，其孔隙中含有液体(溶剂/催化剂/水)，并且通常会占据先前溶液的整个体积。



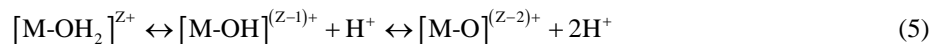
过渡金属烷氧基化合物，如 Ti、Zr 或 Al，与硅相比，其化学性质有很大不同。在有硅烷氧基化合物的情况下，需要一个催化剂来启动反应，而对于过渡金属，通常需要一个螯合剂(如乙酰丙酮)，以避免与水的快速反应和随后的沉淀。硅烷氧化物呈现出与氧离子的四面体配位，而金属通常具有八面体的配置。混合氧化物通常也是通过溶胶-凝胶法制备的，但是必须仔细控制参与该过程的烷氧基化物的相对反应性以避免相分离[42]。

3.2. 金属/类金属盐类

考虑到一般的 MX_n 金属盐作为前体，当它在含有水分子的介质中解离时，金属阳离子(M^{2+})被溶解，根据公式(4)形成水离子[43]。



在过渡金属离子的情况下，这种溶解作用导致了从水分子的填充轨道到过渡金属离子的空价轨道之间形成了部分共价键。氢原子上的正电荷随之增加。根据电子转移的延伸，在非复合水介质中可以考虑三种类型的配体：水配体(OH_2)，羟基配体(-OH)以及氧化配体(-O) (公式(5)) [44]。



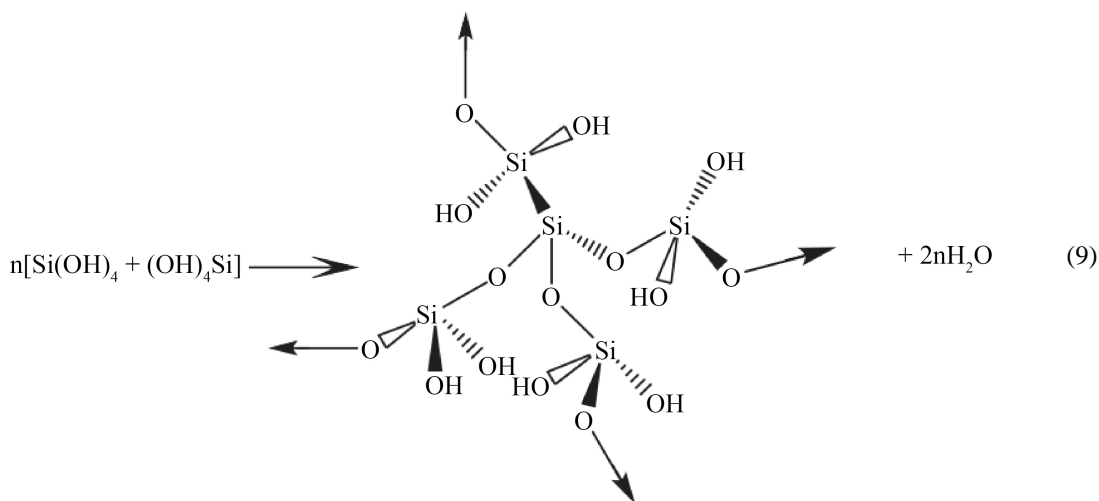
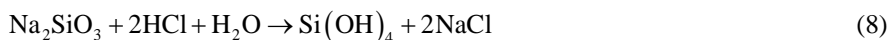
这些溶剂化金属离子的缩合可以通过两种可能的机制进行：醇化和羰基化。醇化作用对应于金属原

子之间氢键的形成(M-OH-M)，而羰基化作用导致羟基键的形成(M-O-M) (见公式(6)和公式(7)) [44]。



还有一种制造金属氧化物凝胶的方法，即环氧化物引发的凝胶化[45]。这种方法使用有机环氧化物作为水溶液或酒精混合物中金属盐(如硝酸盐或卤化物)的溶胶-凝胶聚合的引发剂。环氧化物在溶胶-凝胶过程中可以充当酸清除剂去促进水合金属物种的水解和缩合。在金属盐(氯化物或硝酸盐)存在的情况下，合成时需要加入环氧丙烷[17]。氯化物和硝酸盐阴离子对凝胶网络的形成有不同的影响，其中氯化物阴离子不参与颗粒的形成，而硝酸盐阴离子由于其亲核行为，可能参与水解和缩合反应。

对于二氧化硅气凝胶，一个重要的无机前体是水玻璃偏硅酸钠(Na_2SiO_3)，硅胶前体的一般公式记作 $(\text{M}_2\text{O})_x(\text{SiO}_2)_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ，其中M是碱金属(钠或钾)，x和y是定义二氧化硅和碱金属氧化物(M_2O)之间比例的摩尔比，n代表水化程度。水玻璃的溶液是由带有负电荷的非桥式氧原子和碱金属阳离子的单体与低聚体硅酸盐的混合物形成。在硅酸钠存在的情况下，水解反应由加入盐酸开始(公式(8))，并通过硅醇的反应进行缩合(公式(9)) [46]。换句话说，硅酸钠与水反应形成硅酸，随后聚合凝结成小基团，然后形成链，最后形成硅胶刚性网络。反应过程产生的盐需要透析过程进行消除，否则会干扰水解和缩合反应速率。



3.3. 氢氧化物和羟基氢氧化物

对勃姆石(AlOOH)是制备氧化铝-二氧化硅气凝胶的一个中间产品，勃姆石通常由铝化合物制备，如铝烷氧基化物或无机铝盐[47]。因此，勃姆石在干燥的环境表现为较差的结晶状态，并且热处理可以观察到向氧化铝相的过渡。氧化铝凝胶的制备一般采用颗粒法。在水溶液中， AlOOH 颗粒被铝醇基团(Al-OH)覆盖会表现出两性行为，所以表面电位取决于溶液的pH值，在碱性介质中呈现负值性质。因此，颗粒的凝聚机制过程高度依赖于pH值[48]。 AlOOH 悬浮液可以在不同的pH值下转变为凝胶[49]，在pH为7~8时， AlOOH 颗粒在强范德华力的作用下开始凝结，最终聚成大块。除了范德华力，酸催化的缩合反应也能促进凝胶化。

4. 硅氧基气溶胶耐热改性方法

4.1. 掺杂改性

氧化铝气凝胶的高温应用仍然存在一些挑战和问题。首先,亚稳氧化铝相将在高温下转变为稳定的 α - Al_2O_3 相,随后多孔结构崩溃,表面积损失惨重[50] [51] [52]。其次,氧化铝气凝胶由于其固有的细长纳米骨架而非常易碎[33]。第三,氧化铝气凝胶较高的红外透明度增加了高温下的红外辐射,这会导致较高的热导率[53] [54]。在过去的几年里,人们做了很多尝试来解决这些问题。研究人员已经开发了丙酮-苯胺原位成水方法和一系列改性技术,让氧化铝气凝胶的比表面积和纳米多孔结构在 1200°C 下加热也不会产生变化,以抑制氧化铝气凝胶的晶体生长和相变,实现高温热稳定性。然后,通过加入增强纤维,如莫来石纤维[15]、玻璃纤维[55]和碳纤维[56],可以改善气凝胶较差的机械性能。特别是,具有高温稳定性和低导热性的多晶莫来石纤维被广泛用作氧化铝气凝胶基复合材料的增强材料[57]。此外,在气凝胶基质中添加了乳浊剂,以阻止高温下的红外辐射。在红外区域具有高吸收或反射率的乳浊剂,如二氧化钛[58]、炭黑和碳化物[15],可显著降低红外透过率,从而降低高温下的辐射热导率[59]。其中,微粉化乳浊粉难以分散在水溶液或氧化铝溶胶中,从而导致了分散性差的特点。Lei等[60]改进了掺杂纳米 Al_2O_3 粉末的二氧化硅气凝胶的隔热性能。他们发现,在室温下添加 Al_2O_3 粉末后,大孔体积分数从63.05%显著降低到23.12%,比表面积从 $837.4\text{ m}^2/\text{g}$ 降低到 $358.5\text{ m}^2/\text{g}$ 。Wu [26]等又以 $\text{AlCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 α - Al_2O_3 粉末为原料,采用酸碱两步溶胶-凝胶法合成了整体掺杂氧化铝的二氧化硅气凝胶,该方法可促进高温隔热中硅基气凝胶的工业化应用。

4.2. 沉积改性

Zu等[61]通过新型醇盐化学液相沉积技术制备出了坚固且热稳定性高的核心-壳层纳米结构的金属氧化物气凝胶(MO_x)的一般路线,核心-壳层纳米结构通过 MO_x 孔显著增强了纳米颗粒,并有效地抑制了金属氧化物 MO_x 热处理后的晶体生长和相变的 SiO_2 外壳,并且测试显示出优异的隔热性能。由此产生的材料可能具有未来的高温($400^\circ\text{C}\sim 1300^\circ\text{C}$)应用。而Zou等[62]以琼脂和二氧化硅为粘结剂,采用浸渍法成功制备了具有高强度和优良高温隔热性能的 TiO_2 稳定剂/纤维/氧化铝基气凝胶三元(TFA)复合材料, TiO_2 稳定剂显著降低了TFA复合材料的热导率,让其达到了耐高温的要求。Peng等[63]进一步开发了一种直接溶胶-浸入凝胶(SIG)和超临界流体干燥(SCFD)策略来合成莫来石纤维增强氧化铝-二氧化硅气凝胶复合材料(MFASs),由于莫来石纤维和氧化铝-硅胶(ASA)的配合,MFASs显示出相当低的导热系数($0.082\text{ W}/(\text{mK})$)。所以制备的MFASs具有优异的热稳定性和隔热性能,可在高达 1500°C 的高温下应用。

5. 硅铝基气凝胶在耐热方面的应用

如前所述,气凝胶由于其固有的特性,是极佳的热绝缘材料。从重工业到建筑业,再到航天工业等,都需要高性能的隔热材料来满足特定需求。在太空应用中,材料可能会被置于极端的温度条件下($-250^\circ\text{C}\sim 2000^\circ\text{C}$)。为了取代现有的材料,既要减轻重量,又要有较好的绝缘和机械性能,而硅氧基气溶胶材料就是一个很好的选择,基于此可以开发出应用环境和操作条件相适应的材料。

在显示出高热性能的有前途的材料中,Liu等[64]以莫来石前体开发了热稳定的莫来石基纤维,然后将其作为起始材料获得纳米纤维气凝胶。这些气凝胶表现出超低的密度($34.64\sim 48.89\text{ kg}/\text{m}^3$)和低热导率($32.74\sim 43.17\text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$)。此外,该材料可利用的温度高达 1400°C ,能够很好的满足高温应用需求。

另一种材料是由Wang等[65]开发的一种新方法,通过合成三甲基乙氧基硅烷(TMES)改性的氧化铝气凝胶。经过TMES改性后,氧化铝气凝胶在老化和干燥步骤中的开裂和收缩被有效抑制,高温下的比

表面积得到明显改善。在溶胶-凝胶过程中,水解的 TMES 与氧化铝表面的羟基反应形成甲基硅氧烷基团,从而减少 Al-OH 的数量并在表面产生-Si-(CH₃)₃。最后合成的气凝胶的体积密度约为 130 mg/cm³,并且显示出高热阻(高达 1200°C),这使其有成为热绝缘体的可能。

6. 总结

在氧化铝气凝胶的改性制备中,相关研究仍处于实验室阶段,依赖昂贵的原材料和复杂的工艺,难以进行大规模工业生产。因此使用廉价工艺制备具有增强耐热性的氧化铝气凝胶对于工业高温应用的发展至关重要。另外,通过元素掺杂、沉积改性等方法,氧化铝气凝胶的热稳定性得到了明显改善,因此后续可引入更丰富的隔热元素提高材料的隔热性能,比如添加二氧化硅、氧化磷、氧化钡、氧化镧或碳化硅晶须等。同时可以通过与纤维素聚合物交联或加入纤维素基纳米纤维来增强气凝胶的机械性能,如二氧化硅纤维、陶瓷纤维和芳纶纤维等。其中二氧化硅纤维具有强度高、耐高温、膨胀系数小、耐腐蚀、设计性能好等特点,是一种潜在优良的纤维增强材料。

在本文的最后部分,介绍了硅铝基气凝胶在隔热方面的一些主要应用。然而,为了这些材料的经济可行性和大规模生产,需要考虑其他特殊场景的应用,比如其中可能涉及电子和储能领域(电池和电容器)。在这方面,诸如聚合物之类的添加剂可以并入铝硅酸盐气凝胶基质中,以便为这些材料提供特定性能。而且将氧化铝添加到二氧化硅网络中是控制生成的气凝胶复合材料的孔隙率和表面积的有效选择,因为这可以有效提升材料的隔热性能。

基金项目

浙江省自然科学基金(LQ18B010004);国防科学技术预先项目(6142906190509);温州市科技创新重点项目(The Key Programs for Science and Technology Innovation of Wenzhou, 2018ZG005);国家级大学生创新创业项目(202110351028);温州大学科技项目(JWSK2021041)。

参考文献

- [1] Maleki, H. (2016) Recent Advances in Aerogels for Environmental Remediation Applications: A Review. *Chemical Engineering Journal*, **300**, 98-118. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.04.098>
- [2] Kistler, S.S. (1932) Coherent Expanded Aerogels. *Rubber Chemistry and Technology*, **5**, 600-603. <https://doi.org/10.5254/1.3539386>
- [3] Wang, X., Wu, Z., Zhi, M. and Hong, Z. (2018) Synthesis of High Temperature Resistant ZrO₂-SiO₂ Composite Aerogels via "Thiol-ene" Click Reaction. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **87**, 734-742. <https://doi.org/10.1007/s10971-018-4766-z>
- [4] Akimov, Y.K. (2003) Fields of Application of Aerogels (Review). *Instruments and Experimental Techniques*, **46**, 287-299. <https://doi.org/10.1023/A:1024401803057>
- [5] Aravind, P.R., Mukundan, P., Krishna Pillai, P. and Warriar, K.G.K. (2006) Mesoporous Silica-Alumina Aerogels with High Thermal Pore Stability through Hybrid Sol-Gel Route Followed by Subcritical Drying. *Microporous and Mesoporous Materials*, **96**, 14-20. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2006.06.014>
- [6] Baumann, T.F., Gash, A.E., Chinn, S.C., Sawvel, A.M., Maxwell, R.S. and Satcher, J.H. (2005) Synthesis of High-Surface-Area Alumina Aerogels without the Use of Alkoxide Precursors. *Chemistry of Materials*, **17**, 395-401. <https://doi.org/10.1021/cm048800m>
- [7] Du, X., Kleitz, F., Li, X., Huang, H., Zhang, X. and Qiao, S.-Z. (2018) Disulfide-Bridged Organosilica Frameworks: Designed, Synthesis, Redox-Triggered Biodegradation, and Nanobiomedical Applications. *Advanced Functional Materials*, **28**, Article ID: 1707325. <https://doi.org/10.1002/adfm.201707325>
- [8] Du, X., Li, X., Xiong, L., Zhang, X., Kleitz, F. and Qiao, S.Z. (2016) Mesoporous Silica Nanoparticles with Organobridged Silsesquioxane Framework as Innovative Platforms for Bioimaging and Therapeutic Agent Delivery. *Biomaterials*, **91**, 90-127. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2016.03.019>
- [9] Lebedev, A.E., Menshutina, N.V., Khudeev, I.I. and Kamyshevsky, R.A. (2021) Investigation of Alumina Aerogel

- Structural Characteristics at Different Precursor-Water-Ethanol Ratio. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **553**, Article ID: 120475. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2020.120475>
- [10] Zou, W., Wang, X., Wu, Y., Zu, G., Zou, L., Zhang, R., Yao, X. and Shen, J. (2017) Highly Thermally Stable Alumina-Based Aerogels Modified by Partially Hydrolyzed Aluminum Tri-Sec-Butoxide. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **84**, 507-514. <https://doi.org/10.1007/s10971-017-4380-5>
- [11] Li, M., Jiang, H., Xu, D., Hai, O. and Zheng, W. (2016) Low Density and Hydrophobic Silica Aerogels Dried under Ambient Pressure Using a New Co-Precursor Method. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **452**, 187-193. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2016.09.001>
- [12] Ji, X., Zhou, Q., Qiu, G., Peng, B., Guo, M. and Zhang, M. (2017) Synthesis of an Alumina Enriched Al₂O₃-SiO₂ Aerogel: Reinforcement and Ambient Pressure Drying. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **471**, 160-168. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.05.038>
- [13] Zhang, S., Cai, W., Yu, J., Ji, C. and Zhao, N. (2017) A Facile One-Pot Cation-Anion Double Hydrolysis Approach to the Synthesis of Supported MgO/ γ -Al₂O₃ with Enhanced Adsorption Performance towards CO₂. *Chemical Engineering Journal*, **310**, 216-225. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.10.114>
- [14] Zu, G., Shen, J., Wei, X., Ni, X., Zhang, Z., Wang, J. and Liu, G. (2011) Preparation and Characterization of Monolithic Alumina Aerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **357**, 2903-2906. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2011.03.031>
- [15] Xu, L., Jiang, Y., Feng, J., Feng, J. and Yue, C. (2015) Infrared-Opacified Al₂O₃-SiO₂ Aerogel Composites Reinforced by SiC-Coated Mullite Fibers for Thermal Insulations. *Ceramics International*, **41**, 437-442. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.08.088>
- [16] Zhang, X., Zhang, R. and Zhao, C. (2020) Ultra-Small Sepiolite Fiber Toughened Alumina Aerogel with Enhanced Thermal Stability and Machinability. *Journal of Porous Materials*, **27**, 1535-1546. <https://doi.org/10.1007/s10934-020-00929-6>
- [17] Gash, A.E., Tillotson, T.M., Satcher Jr., J.H., Hrubesh, L.W. and Simpson, R.L. (2001) New Sol-Gel Synthetic Route to Transition and Main-Group Metal Oxide Aerogels Using Inorganic Salt Precursors. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **285**, 22-28. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(01\)00427-6](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(01)00427-6)
- [18] Gao, H., Zhang, Z., Shi, Z., Zhang, J., Zhi, M. and Hong, Z. (2018) Synthesis of High-Temperature Resistant Monolithic Zirconia-Based Aerogel via Facile Water Glass Assisted Sol-Gel Method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **85**, 567-573. <https://doi.org/10.1007/s10971-017-4571-0>
- [19] Yu, H., Jiang, Y., Lu, Y., Li, X., Zhao, H., Ji, Y. and Wang, M. (2019) Quartz Fiber Reinforced Al₂O₃-SiO₂ Aerogel Composite with Highly Thermal Stability by Ambient Pressure Drying. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **505**, 79-86. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.10.039>
- [20] Juhl, S.J., Dunn, N.J.H., Carroll, M.K., Anderson, A.M., Bruno, B.A., Madero, J.E. and Bono, M.S. (2015) Epoxide-Assisted Alumina Aerogels by Rapid Supercritical Extraction. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **426**, 141-149. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2015.06.030>
- [21] Wen, S., Ren, H., Zhu, J., Bi, Y. and Zhang, L. (2019) Fabrication of Al₂O₃ Aerogel-SiO₂ Fiber Composite with Enhanced Thermal Insulation and High Heat Resistance. *Journal of Porous Materials*, **26**, 1027-1034. <https://doi.org/10.1007/s10934-018-0700-6>
- [22] Shafi, S., Navik, R., Ding, X. and Zhao, Y. (2019) Improved Heat Insulation and Mechanical Properties of Silica Aerogel/Glass Fiber Composite by Impregnating Silica Gel. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **503-504**, 78-83. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.09.029>
- [23] Garay Martinez, R., Goiti, E., Reichenauer, G., Zhao, S., Koebel, M. and Barrio, A. (2016) Thermal Assessment of Ambient Pressure Dried Silica Aerogel Composite Boards at Laboratory and Field Scale. *Energy and Buildings*, **128**, 111-118. <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2016.06.071>
- [24] Yamashita, H., Ogami, T. and Kanamura, K. (2018) Hydrothermal Synthesis of Hollow Al₂O₃ Microfibers for Thermal Insulation Materials. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **91**, 741-746. <https://doi.org/10.1246/bcsj.20170398>
- [25] Wang, G., Zhao, J., Mark, L.H., Wang, G., Yu, K., Wang, C., Park, C.B. and Zhao, G. (2017) Ultra-Tough and Super Thermal-Insulation Nanocellular PMMA/TPU. *Chemical Engineering Journal*, **325**, 632-646. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.05.116>
- [26] Wu, Y., Wang, X., Liu, L., Zhang, Z. and Shen, J. (2021) Alumina-Doped Silica Aerogels for High-Temperature Thermal Insulation. *Gels*, **7**, 122. <https://doi.org/10.3390/gels7030122>
- [27] Pierre, A.C. (2020) Applications of Sol-Gel Processing. In: Pierre, A.C., Ed., *Introduction to Sol-Gel Processing*, Springer International Publishing, Cham, 597-685. https://doi.org/10.1007/978-3-030-38144-8_14
- [28] Ohshima, H. (2012) The Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO) Theory of Colloid Stability. In: Ohshima, H., Ed., *Electrical Phenomena at Interfaces and Biointerfaces: Fundamentals and Applications in Nano-, Bio-, and Envi-*

- ronmental Sciences*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 27-34. <https://doi.org/10.1002/9781118135440.ch3>
- [29] Li, T., Zhou, B., Du, A., Xiang, Y., Wu, S., Liu, M., Ding, W., Shen, J. and Zhang, Z. (2017) Microstructure Control of the Silica Aerogels via Pinhole Drying. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **84**, 96-103. <https://doi.org/10.1007/s10971-017-4472-2>
- [30] Parale, V.G., Lee, K.-Y., Jung, H.-N.-R., Nah, H.-Y., Choi, H., Kim, T.-H., Phadtare, V.D. and Park, H.-H. (2018) Facile Synthesis of Hydrophobic, Thermally Stable, and Insulative Organically Modified Silica Aerogels Using Co-Precursor Method. *Ceramics International*, **44**, 3966-3972. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.11.189>
- [31] Cai, H., Jiang, Y., Feng, J., Chen, Q., Zhang, S., Li, L. and Feng, J. (2020) Nanostructure Evolution of Silica Aerogels under Rapid Heating from 600 °C to 1300 °C via *In-Situ* TEM Observation. *Ceramics International*, **46**, 12489-12498. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.02.011>
- [32] Zu, G., Shen, J., Zou, L., Zou, W., Guan, D., Wu, Y. and Zhang, Y. (2017) Highly Thermally Stable Zirconia/Silica Composite Aerogels Prepared by Supercritical Deposition. *Microporous and Mesoporous Materials*, **238**, 90-96. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.03.005>
- [33] Randall, J.P., Meador, M.A.B. and Jana, S.C. (2011) Tailoring Mechanical Properties of Aerogels for Aerospace Applications. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **3**, 613-626. <https://doi.org/10.1021/am200007n>
- [34] Uyanna, O. and Najafi, H. (2020) Thermal Protection Systems for Space Vehicles: A Review on Technology Development, Current Challenges and Future Prospects. *Acta Astronautica*, **176**, 341-356. <https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2020.06.047>
- [35] Wang, X., Du, Y., Yang, H., Tian, S., Ge, Q., Huang, S. and Wang, M. (2021) Removal of Chloride Ions from Acidic Solution with Antimony Oxides. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **93**, 170-175. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.09.020>
- [36] Chen, H., Sui, X.Y., Zhou, C.L., Wang, C.H., Yin, C.X. and Liu, F.T. (2016) Preparation and Characterization of Multilayer Fiber-Reinforced Al₂O₃-SiO₂ Aerogel Composites. *Key Engineering Materials*, **697**, 360-363. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.697.360>
- [37] Wu, X., Ding, J., Kong, Y., Sun, Z., Shao, G., Li, B., Wu, J., Zhong, Y., Shen, X. and Cui, S. (2018) Synthesis of a Novel Three-Dimensional Na₂SO₄@SiO₂@Al₂O₃-SiO₂ Phase Change Material Doped Aerogel Composite with High Thermal Resistance and Latent Heat. *Ceramics International*, **44**, 21855-21865. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.08.294>
- [38] Pierre, A.C. and Pajonk, G.M. (2002) Chemistry of Aerogels and Their Applications. *Chemical Reviews*, **102**, 4243-4266. <https://doi.org/10.1021/cr0101306>
- [39] Brinker, C.J., Keefer, K.D., Schaefer, D.W. and Ashley, C.S. (1982) Sol-Gel Transition in Simple Silicates. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **48**, 47-64. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(82\)90245-9](https://doi.org/10.1016/0022-3093(82)90245-9)
- [40] Soleimani Dorcheh, A. and Abbasi, M.H. (2008) Silica Aerogel; Synthesis, Properties and Characterization. *Journal of Materials Processing Technology*, **199**, 10-26. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2007.10.060>
- [41] Zhao, Y., Cao, Y., Yang, Y. and Wu, C. (2003) Rheological Study of the Sol-Gel Transition of Hybrid Gels. *Macromolecules*, **36**, 855-859. <https://doi.org/10.1021/ma020919y>
- [42] Lu, X., Kanamori, K. and Nakanishi, K. (2020) Hierarchically Porous Monoliths Based on Low-Valence Transition Metal (Cu, Co, Mn) Oxides: Gelation and Phase Separation. *National Science Review*, **7**, 1656-1666. <https://doi.org/10.1093/nsr/nwaa103>
- [43] Livage, J., Henry, M. and Sanchez, C. (1988) Sol-Gel Chemistry of Transition Metal Oxides. *Progress in Solid State Chemistry*, **18**, 259-341. [https://doi.org/10.1016/0079-6786\(88\)90005-2](https://doi.org/10.1016/0079-6786(88)90005-2)
- [44] Dervin, S. and Pillai, S.C. (2017) An Introduction to Sol-Gel Processing for Aerogels. In: Pillai, S.C. and Hehir, S., Eds., *Sol-Gel Materials for Energy, Environment and Electronic Applications*, Springer International Publishing, Cham, 1-22. https://doi.org/10.1007/978-3-319-50144-4_1
- [45] Gash, A.E., Tillotson, T.M., Satcher, J.H., Poco, J.F., Hrubesh, L.W. and Simpson, R.L. (2001) Use of Epoxides in the Sol-Gel Synthesis of Porous Iron(III) Oxide Monoliths from Fe(III) Salts. *Chemistry of Materials*, **13**, 999-1007. <https://doi.org/10.1021/cm0007611>
- [46] Gurav, J.L., Jung, I.-K., Park, H.-H., Kang, E.S. and Nadargi, D.Y. (2010) Silica Aerogel: Synthesis and Applications. *Journal of Nanomaterials*, **2010**, Article ID: 409310. <https://doi.org/10.1155/2010/409310>
- [47] Mishra, D., Anand, S., Panda, R.K. and Das, R.P. (2000) Hydrothermal Preparation and Characterization of Boehmites. *Materials Letters*, **42**, 38-45. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(99\)00156-1](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(99)00156-1)
- [48] Mikhaylov, V.I., Martakov, I.S., Gerasimov, E.Y. and Sitnikov, P.A. (2020) Study of Heteroaggregation and Properties of Sol-Gel AlOOH-Fe₃O₄ Composites. *Heliyon*, **6**, e05825. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e05825>
- [49] Baitalik, S., Panigrahi, D. and Kayal, N. (2017) Properties of Porous SiC Ceramics Processed by Gelation and Consol-

- idation of Boehmite Coated SiC Suspensions. *Transactions of the Indian Ceramic Society*, **76**, 222-227. <https://doi.org/10.1080/0371750X.2017.1353924>
- [50] Pakharukova, V.P., Shalygin, A.S., Gerasimov, E.Y., Tsybulya, S.V. and Martyanov, O.N. (2016) Structure and Morphology Evolution of Silica-Modified Pseudoboehmite Aerogels during Heat Treatment. *Journal of Solid State Chemistry*, **233**, 294-302. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2015.11.007>
- [51] Osaki, T., Nagashima, K., Watari, K. and Tajiri, K. (2007) Silica-Doped Alumina Cryogels with High Thermal Stability. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **353**, 2436-2442. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2007.04.016>
- [52] Zhang, R., Ye, C. and Wang, B. (2018) Novel Al₂O₃-SiO₂ Aerogel/Porous Zirconia Composite with Ultra-Low Thermal Conductivity. *Journal of Porous Materials*, **25**, 171-178. <https://doi.org/10.1007/s10934-017-0430-1>
- [53] Zhao, Y., Tang, G.H. and Du, M. (2015) Numerical Study of Radiative Properties of Nanoporous Silica Aerogel. *International Journal of Thermal Sciences*, **89**, 110-120. <https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2014.10.013>
- [54] Tang, G.H., Bi, C., Zhao, Y. and Tao, W.Q. (2015) Thermal Transport in Nano-Porous Insulation of Aerogel: Factors, Models and Outlook. *Energy*, **90**, 701-721. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.07.109>
- [55] Yang, X., Sun, Y., Shi, D. and Liu, J. (2011) Experimental Investigation on Mechanical Properties of a Fiber-Reinforced Silica Aerogel Composite. *Materials Science and Engineering: A*, **528**, 4830-4836. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.03.013>
- [56] Zhong, Y., Zhang, J., Wu, X., Shen, X., Cui, S. and Lu, C. (2017) Carbon-Fiber Felt Reinforced Carbon/Alumina Aerogel Composite Fabricated with High Strength and Low Thermal Conductivity. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **84**, 129-134. <https://doi.org/10.1007/s10971-017-4485-x>
- [57] Song, X., Ma, Y., Wang, J., Liu, B., Yao, S., Cai, Q. and Liu, W. (2018) Homogeneous and Flexible Mullite Nanofibers Fabricated by Electrospinning through Diphasic Mullite Sol-Gel Route. *Journal of Materials Science*, **53**, 14871-14883. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2667-8>
- [58] Liu, H., Zhou, X., Chen, Y., Li, T. and Pei, S. (2014) Titanium Dioxide Fibers Prepared by Sol-Gel Process and Centrifugal Spinning. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **71**, 102-108. <https://doi.org/10.1007/s10971-014-3332-6>
- [59] Zhao, J.-J., Duan, Y.-Y., Wang, X.-D., Zhang, X.-R., Han, Y.-H., Gao, Y.-B., Lv, Z.-H., Yu, H.-T. and Wang, B.-X. (2013) Optical and Radiative Properties of Infrared Opacifier Particles Loaded in Silica Aerogels for High Temperature Thermal Insulation. *International Journal of Thermal Sciences*, **70**, 54-64. <https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2013.03.020>
- [60] Lei, Y., Chen, X., Song, H., Hu, Z. and Cao, B. (2017) Improvement of Thermal Insulation Performance of Silica Aerogels by Al₂O₃ Powders Doping. *Ceramics International*, **43**, 10799-10804. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.05.100>
- [61] Zu, G., Shen, J., Wang, W., Zou, L., Lian, Y., Zhang, Z., Liu, B. and Zhang, F. (2014) Robust, Highly Thermally Stable, Core-Shell Nanostructured Metal Oxide Aerogels as High-Temperature Thermal Superinsulators, Adsorbents, and Catalysts. *Chemistry of Materials*, **26**, 5761-5772. <https://doi.org/10.1021/cm502886t>
- [62] Zou, W., Wang, X., Wu, Y., Zou, L., Zu, G., Chen, D. and Shen, J. (2019) Opacifier Embedded and Fiber Reinforced Alumina-Based Aerogel Composites for Ultra-High Temperature Thermal Insulation. *Ceramics International*, **45**, 644-650. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.09.223>
- [63] Peng, F., Jiang, Y., Feng, J., Cai, H., Feng, J. and Li, L. (2021) Thermally Insulating, Fiber-Reinforced Alumina-Silica Aerogel Composites with Ultra-Low Shrinkage Up to 1500 °C. *Chemical Engineering Journal*, **411**, Article ID: 128402. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128402>
- [64] Dou, L., Zhang, X., Cheng, X., Ma, Z., Wang, X., Si, Y., Yu, J. and Ding, B. (2019) Hierarchical Cellular Structured Ceramic Nanofibrous Aerogels with Temperature-Invariant Superelasticity for Thermal Insulation. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **11**, 29056-29064. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b10018>
- [65] Wang, W. (2014) Trimethylethoxysilane-Modified Super Heat-Resistant Alumina Aerogels for High-Temperature Thermal Insulation and Adsorption Applications. *RSC advances*, **4**, 54864-54871. <https://doi.org/10.1039/C4RA08832H>