

# 气凝胶的制备及其 在惯性约束聚变实验中的应用

周斌, 沈军, 吴广明, 孙骥, 黄耀东, 王珏

(同济大学 波耳固体物理研究所, 上海 200092)

**摘要:**气凝胶是惯性约束聚变(ICF)实验中的一种理想的靶材料。文章介绍 SiO<sub>2</sub> 气凝胶、有机和碳气凝胶、二元气凝胶、掺杂 SiO<sub>2</sub> 气凝胶和其它几种气凝胶的研制,探讨了气凝胶在 ICF 相关研究领域的应用。

**关键词:**气凝胶;惯性约束聚变;靶

中图分类号:O472 文献标识码:A 文章编号:1000-6931(2004)S0-0125-04

## Preparation of Aerogels and Application in Inertial Confinement Fusion Experiments

ZHOU Bin, SHEN Jun, WU Guang-ming, SUN Qi, HUANG Yao-dong, WANG Jue

(Pohl Institute of Solid State Physics, Tongji University, Shanghai 200092, China)

**Abstract:** Aerogels are perfect target materials in inertial confinement fusion(ICF) experiments. In the paper, the preparation processes of silica aerogel, organic and carbon aerogel, binary aerogel, doped silica aerogel and several aerogels are introduced. The applications of aerogels to ICF experiments are introduced too.

**Key words:** aerogel; inertial confinement fusion; target

惯性约束聚变(inertial confinement fusion, ICF)实验研究在核爆模拟等军事和新型能源应用等领域有广泛的应用前景。靶材料的研究是 ICF 实验的基础,新型靶材料的研究已成为 ICF 制靶的主要研究内容。

气凝胶是 20 世纪 80 年代兴起的一个新的研究领域,它是 ICF 实验中一种理想的候选靶材料。气凝胶是由结构单元尺度在纳米量级的颗粒组成的新型纳米多孔材料,具有许多奇异的特性,如孔洞率高(99.8%)、比表面积大、密

度低(最低为 1 mg/cm<sup>3</sup>)、量子尺寸效应和表面界面效应、宏观均匀性好和掺杂吸附能力强等,这些性质使气凝胶在 ICF 实验中有许多应用。在国外,气凝胶的研究主要集中在一些国家重点实验室和大学实验室中。

ICF 和强激光实验要求气凝胶材料的物性稳定、结构可控、密度可调、均匀性好、可加工性强、成型性能好、易于实现改性工艺等。本文介绍几种气凝胶的制备,并探讨气凝胶材料在 ICF 实验中的应用前景。

收稿日期:2004-04-15

基金项目:国家“863”高技术项目(2003AA84ts03);同济大学理科发展基金项目

作者简介:周斌(1970-),男,教授,博士,材料物理与化学专业

## 1 气凝胶的制备

气凝胶制备由 Sol-Gel 工艺结合超临界干燥工艺,或表面修饰结合常压干燥进行,本课题组进行了  $\text{SiO}_2$  气凝胶、有机和碳气凝胶、二元气凝胶、掺杂  $\text{SiO}_2$  气凝胶和其它几种气凝胶的研制。

### 1.1 $\text{SiO}_2$ 气凝胶的制备

$\text{SiO}_2$  气凝胶的制备有一步法和二步法两种工艺。一步法工艺是以有机硅源(正硅酸乙酯 TEOS、多聚硅 E40)为源,通过控制反应溶液配比、催化剂的浓度及其种类(酸或碱的单一催化)以及反应温度等工艺参数,形成无序、枝状、连续网络结构的凝胶体,采用在压力容器内加热加压的方法进行干燥,当温度和压力超过干燥介质的临界点,液体即变成超临界态的流体,分子间相互作用大大减弱,表面张力不复存在,此时将这种超临界流体从压力容器中缓慢释放,即可达到去除凝胶内剩余溶液而不改变凝胶结构的目的,这种干燥过程称为超临界干燥,由此得到多孔、无序、具有纳米量级连续网络结构的纳米多孔材料气凝胶。一步法工艺可获得密度为  $30 \sim 270 \text{ mg/cm}^3$   $\text{SiO}_2$  气凝胶。

为拓宽气凝胶的密度范围,提高气凝胶的性能,研究了如下二步法工艺:第 1 步先以有机硅源(TEOS)与不足量的水、适量乙醇和适量 HCl 混合,混合物进行回流以实现充分混合并提高水解速率,回流后蒸馏去除第 1 步反应产物中的乙醇,获得部分水解、部分缩聚的硅胶;第 2 步反应是根据所需  $\text{SiO}_2$  气凝胶的密度将硅胶与一定量的非醇有机溶剂(丙酮、乙腈等)、水和氨水混合,经缩聚反应获得  $\text{SiO}_2$  凝胶;再结合超临界干燥获得  $\text{SiO}_2$  气凝胶。图 1 是二步法制备  $\text{SiO}_2$  气凝胶的工艺流程。采用二步法工艺,已获得最低密度为  $3 \text{ mg/cm}^3$  的  $\text{SiO}_2$  气凝胶。

### 1.2 有机和碳气凝胶的制备

将间苯二酚(R表示)和甲醛(F表示)以 1:2 的摩尔比混合,加入适量去离子水作为溶剂调节生成物的密度,并以适量碳酸钠作为催化剂(C表示),间苯二酚和催化剂的摩尔比为  $n(\text{R})/n(\text{C})$ 。充分搅拌使反应溶液均匀混合后移至密闭容器内,放入恒温箱保持恒温,经过一段时间(几天至十几天)的反应(溶胶-凝胶过

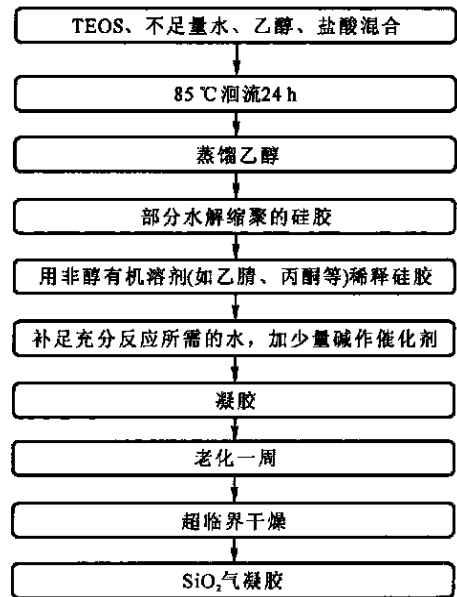


图 1 二步法制备  $\text{SiO}_2$  气凝胶的工艺流程

Fig. 1 Two-step process to prepare silica aerogel

程),生成红色透明的 RF 凝胶。RF 凝胶经超临界干燥或表面修饰后常压干燥获得 RF 气凝胶,反应过程如图 2 所示。RF 有机气凝胶在惰性气体的保护下,经高温碳化处理即可得到其碳化产物碳气凝胶。

### 1.3 二元气凝胶的制备

靶材料常需要元素 Ge、Ta、Mo、Se 等,将这些元素或其氧化物制备成超低密度材料很困难,尚未见国内外对此有所报道。在低温下制备  $\text{GeO}_2$  气凝胶,制备出的气凝胶最低密度为  $200 \text{ mg/cm}^3$ ,且机械强度很差,无法实际应用。因此,研究采用二元或多元气凝胶复合技术,即以结构较为牢固可靠的  $\text{SiO}_2$  气凝胶为母体,掺入高浓度或所需合适浓度的其它元素,制备所需密度的泡沫材料,以满足应用需求。研究提出广义两步法,制备具有纳米多孔结构的二元超低密度泡沫靶材料。

以  $\text{GeO}_2$ - $\text{SiO}_2$  二元气凝胶的制备为例,先制备部分水解、部分缩聚的氧化硅先驱体。以正硅酸四乙酯(TEOS)为原料,将其与乙醇、不足量水和酸性催化剂混合,回流 24 h 后蒸馏去除乙醇,得到部分水解、部分缩聚的氧化硅先驱体。将正锗酸四乙酯  $\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (原料)与乙醇、不足量水、硝酸在  $-20$  下均匀混合,以降

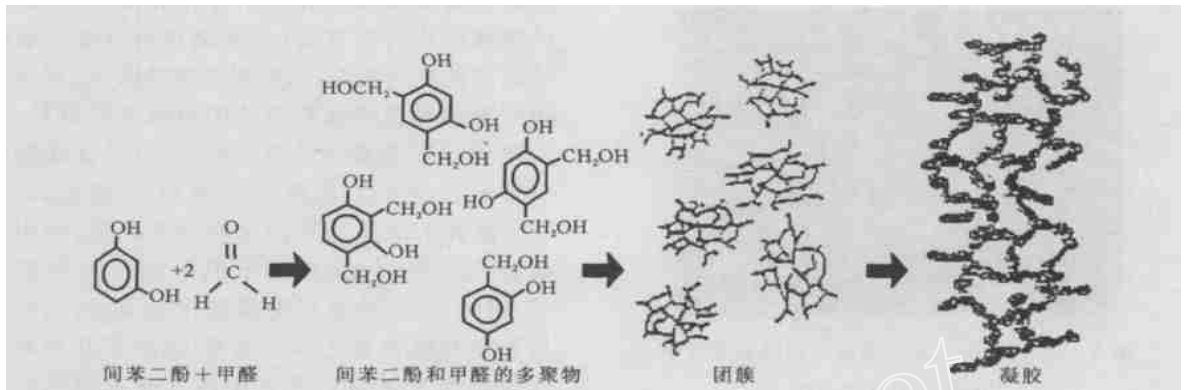


图2 有机气凝胶的溶胶-凝胶过程

Fig. 2 Sol-gel process of organic aerogel

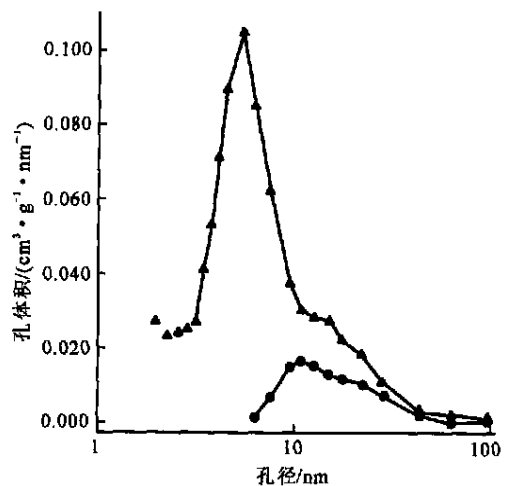
低水解、缩聚反应速度,制备部分水解、部分缩聚的氧化锆先驱体。将混合液置于0℃下约一周,以使反应趋于完全。然后将氧化硅先驱体与氧化锆先驱体根据需要以合适的摩尔比混合,加入足量水和碱性催化剂氨水,再根据需要加入适量非醇溶剂,将混合液稀释到预期的密度。将混合液注入合适容器或模子,凝胶化数小时。溶液凝胶化后,陈化一周进行超临界干燥处理。干燥后的超低密度泡沫材料无裂纹、无收缩且无色透明。已在密度为5~300 mg/cm<sup>3</sup>的SiO<sub>2</sub>泡沫材料中实现均匀掺入多达80%的GeO<sub>2</sub>。

图3是密度为30 kg/m<sup>3</sup>的纯SiO<sub>2</sub>气凝胶与SiO<sub>2</sub>-GeO<sub>2</sub>气凝胶孔径分布的测试结果。纯氧化硅气凝胶中有大量10 nm以下的孔洞,而含有约60%氧化锆的气凝胶中10 nm以下的孔很少,在1~100 nm孔径范围内,后者的总孔体积较前者小很多。

图4是SiO<sub>2</sub>-GeO<sub>2</sub>气凝胶的SEM照片。该样品的X射线荧光分析测得Ge为45%,Si为17%,O为38%。用卢瑟福背散射测得Ge为37%,Si为22%,O为41%,实验结果与配比计算结果(Ge为42%,Si为18%,O为39%)基本一致。

#### 1.4 掺杂气凝胶的制备

SiO<sub>2</sub>气凝胶是一种纳米多孔材料,而且制备温度可接近常温,是一种理想的掺杂基体,在溶胶-凝胶反应的初期,通过物理或化学的方法,

图3 纯SiO<sub>2</sub>气凝胶与SiO<sub>2</sub>-GeO<sub>2</sub>二元气凝胶的孔径分布Fig. 3 Pore size distribution curves of SiO<sub>2</sub> and GeO<sub>2</sub> doped aerogels—纯SiO<sub>2</sub>气凝胶; —SiO<sub>2</sub>-GeO<sub>2</sub>气凝胶

可将各种纳米团簇掺入气凝胶的纳米孔洞内,制备掺杂SiO<sub>2</sub>气凝胶。通过物理或化学掺杂工艺将C<sub>60</sub>、C<sub>70</sub>、多种激光染料、TiO<sub>2</sub>颗粒、Si颗粒掺入SiO<sub>2</sub>气凝胶,获得掺杂SiO<sub>2</sub>气凝胶。由于量子限制效应和表面效应,导致掺杂SiO<sub>2</sub>气凝胶具有许多奇异的性质。

#### 1.5 其它气凝胶的制备

此外,本课题组还进行了TiO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等气凝胶的制备研究。

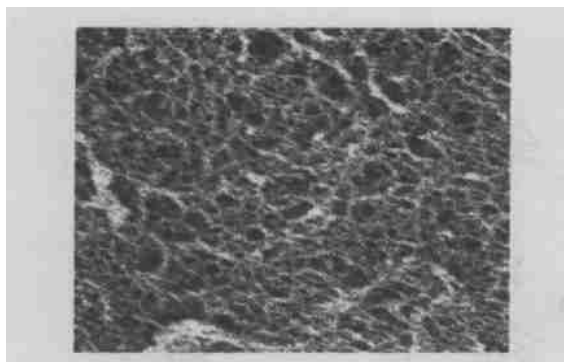


图4  $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$ 二元气凝胶的扫描电镜照片

Fig. 4 SEM images  
of  $\text{SiO}_2$  aerogels doped with  $\text{GeO}_2$

## 2 气凝胶在 ICF 和强激光实验中的应用

气凝胶是 ICF 实验中一种理想的候选靶材料,它是由结构单元尺度在纳米量级的颗粒组成的新型纳米多孔材料,具有许多奇异的特性,如孔洞率高(99.8%)、比表面积大、密度低(最低为  $1 \text{ mg/cm}^3$ )、量子尺寸效应和表面界面效应、宏观均匀性好和掺杂吸附能力强等。这些性质使气凝胶在 ICF 实验中有许多应用,如靶物理的研究、高效泵浦激光的形成、激光传输、光束质量的提高等。理论与实验研究表明,气凝胶是构成 ICF 高增益冷冻靶的重要途径之一。将微滴形成工艺与溶胶-凝胶方法有效结合起来,用纳米多孔材料  $\text{SiO}_2$  气凝胶制成壳层均匀、同心度高、直径可控的微球壳,使微球内壁的纳米多孔壳层均匀吸附液态氘氚燃料,由此构成的低温冷冻靶将有利于节约驱动能,提高聚变产额。有机气凝胶在作为直接驱动低温冷冻靶方面的研究亦受到人们的重视;利用纳米多孔材料低密度和多孔性,可使等离子体实现“软着落”,低密度材料包裹在靶球外面,可起到保护靶球不受等离子体破坏的作用。用合

适的低密度纳米多孔材料作为烧蚀层,高密度的靶球壳作为推进层,可使靶烧蚀性能与辐射场达到良好的匹配,从而提高烧蚀效率;利用 X 射线来预热包裹在靶球外的纳米多孔材料,从而改善了驱动激光的空间均匀性,并在此基础上提出混合驱动(间接-直接驱动)的概念;提高驱动激光功率是 ICF 的重要研究内容,利用掺磷的  $\text{SiO}_2$  气凝胶,在电子束激励下的窄发光带,可将 25% 的电子能量转化为泵浦光,可以显著提高现有激光器的效率;纳米多孔材料在作为新型 X 光激光靶方面亦具有重要的应用价值,如利用低于临界密度的多孔靶,可望提高电子碰撞激发产生的 X 光激光的光束质量,节约驱动能;利用微球形节点构成的新型多孔靶,能够实现等离子体三维绝热膨胀的快速冷却,提高电子复合机制产生的 X 光激光的增益系数;以  $1.06 \mu\text{m}$  基频光泵浦  $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$  二元气凝胶,其中 Ge 的含量(质量分数)不高于 20%,可产生 19.6 nm 的短波长 X 光激光。

## 3 研究展望

目前,气凝胶作为 ICF 靶材料的应用仍然有很大距离,进一步的工作将在以下几个方面开展:

- 1) 实现气凝胶微结构的控制,反应物配比、催化条件、干燥条件等对  $\text{SiO}_2$  气凝胶的纳米结构影响很大,通过制备条件的控制可实现对气凝胶微结构控制的目的;
- 2) 进行气凝胶、特别是超低密度气凝胶的成型性能和机械强度提高的研究,以满足特殊靶型的制备和加工;
- 3) 对气凝胶的吸附-解吸特性进行深入研究;
- 4) 采用表面修饰工艺对  $\text{SiO}_2$  气凝胶进行表面改性,提高憎水性能。