

引用格式: 门静, 王鲁凯, 冯军宗, 等. 炭气凝胶隔热材料研究进展[J]. 材料工程, 2024, 52(6): 78-91.

MEN Jing, WANG Lukai, FENG Junzong, et al. Research progress in carbon aerogels for thermal insulations[J]. Journal of Materials Engineering, 2024, 52(6): 78-91.

炭气凝胶隔热材料研究进展

Research progress in carbon aerogels for
thermal insulations

门 静, 王鲁凯, 冯军宗, 姜勇刚, 李良军, 冯 坚*
(国防科技大学 空天科学学院 新型陶瓷纤维及其
复合材料重点实验室, 长沙 410073)

MEN Jing, WANG Lukai, FENG Junzong,
JIANG Yonggang, LI Liangjun, FENG Jian*
(Science and Technology on Advanced Ceramic Fibers and
Composites Laboratory, College of Aerospace Science and
Engineering, National University of Defense
Technology, Changsha 410073, China)

摘要: 新型高速航天飞行器的不断发展对耐高温、轻质、高效隔热材料提出了迫切需求, 炭气凝胶因其纳米尺度孔隙和颗粒链结构, 不仅具有传统气凝胶的低密度、高孔隙率、高比表面积及低热导率等优异的特性, 还具有耐超高温(惰性气氛)、高红外比消光系数等优点, 使其在作为隔热材料应用于超高温部位热防护具有显著优势。本文首先基于热传导理论, 分别从气凝胶密度和微观结构(孔径、粒径)等方面阐述了炭气凝胶隔热性能的研究现状, 然后综述了近年来国内外炭气凝胶隔热材料制备工艺及性能优化的研究进展, 主要包括力学性能增强、耐烧蚀/抗氧化、低成本化及超轻超弹四个方面, 并对各方面存在的优缺点进行了总结。最后提出低成本、高性能炭气凝胶隔热材料的后续研究方向, 并对其在民用及其他特殊领域的发展应用进行展望。

关键词: 炭气凝胶; 隔热材料; 热导率; 力学性能; 抗氧化; 低成本

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2023.000118

中图分类号: TB35 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2024)06-0078-14

Abstract: The continuous development of new high-speed space vehicles has put forward an urgent demand for high-temperature resistant, lightweight and high-efficiency thermal insulations. Carbon aerogel not only has the excellent characteristics of low density, high porosity, high specific surface area and low thermal conductivity due to its nanoscale structure, but also has the advantages of ultra-high temperature resistance under inert atmosphere and high infrared specific extinction coefficient. Therefore, it has significant advantages in its application as a thermal insulation for the thermal protection of ultrahigh-temperature parts. In this paper, the research status of the thermal insulation properties of carbon aerogel from the aspects of aerogel density and microstructure (pore size, particle size) based on heat transfer theory were summarized firstly. Then, the researches on the preparation technologies and properties optimization of carbon aerogels for thermal insulations in recent years, which mainly included four major aspects of mechanical property enhancement, ablative resistance/oxidation resistance, low-cost, and superlight and superelastic were reviewed, and the advantages and disadvantages of the four aspects were also summarized. Finally, the future research directions of low-cost and high-performance carbon aerogel thermal insulations are proposed, and its development and application in civil and other special fields are prospected.

Key words: carbon aerogel; thermal insulation; thermal conductivity; mechanical property; antioxidant; low-cost

近年来新型高速航天飞行器的研究发展迅速,与以往飞行器相比,其显著特征是飞行速度更快,飞行时间更长,因此气动加热环境更恶劣,热环境更严酷($>1800\text{ }^{\circ}\text{C}$)^[1]。这就对耐高温、轻质、高效隔热材料提出了迫切需求。

气凝胶是一种以纳米量级胶体颗粒相互连接形成纳米多孔网状结构,并在网络孔隙中充满气态分散介质的轻质纳米固体材料。因其独特的纳米尺度孔隙和颗粒链结构,气凝胶具有低密度、低热导率(如 SiO_2 气凝胶仅为 $0.013\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$)^[2]、高孔隙率(最高可达99%)和高比表面积($>1000\text{ m}^2/\text{g}$)等特征。在隔热、电化学、催化及吸附等领域具有广阔应用前景。

气凝胶隔热材料按成分主要可分为无机氧化物气凝胶(SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 等)、有机气凝胶(酚醛、聚酰亚胺、纤维素等)、炭气凝胶和碳化物气凝胶(SiC , SiCO , ZrCO 等)。其中, SiO_2 气凝胶出现最早,目前应用也最成熟、广泛,但其最高使用温度仅为 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右,其余无机氧化物气凝胶的最高使用温度约为 $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[3-5]。碳化物气凝胶作为一种化学性质稳定的高熔点新型气凝胶,有可能作为高效超高温隔热材料使用,但目前对块状碳化物气凝胶的研究尚处于初始阶段,关于其超高温隔热性能及应用方面的研究报道也较为匮乏,目前仅限于材料合成制备与性能表征研究^[6-7]。

炭气凝胶于1989年由Pekala等^[8]首次以间苯二酚-甲醛为前驱体制得酚醛(resorcinol-formaldehyde, RF)有机气凝胶,再经高温裂解得到。炭气凝胶不仅具有气凝胶的低密度、低热导率、高孔隙率及高比表面积等优异特性,还具有耐超高温(惰性气氛下 $2800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 仍能保持介孔结构^[9-10])、高红外比消光系数($>1000\text{ m}^2/\text{kg}$)^[11]等优点,使其作为耐超高温高性能隔热材料具有显著优势。

目前,根据原料和制备工艺不同,炭气凝胶主要分为两种,一种是利用石墨烯、碳纳米管等低维纳米炭材料经自组装形成三维网络凝胶,该方法所得炭气凝胶一般具有超轻超弹特性,但在隔热领域的实际应用较少。另一种是基于有机气凝胶炭化,包括间苯二酚-甲醛^[12]、间苯二酚-糠醛^[13]、苯酚-甲醛^[14]、苯酚-糠醛^[15]、三聚氰胺-甲醛^[16]、酚醛树脂-六次甲基四胺^[17]等体系。其中,间苯二酚-甲醛体系最常用。有机气凝胶炭化制备炭气凝胶一般包括溶胶制备、凝胶老化、溶剂置换、超临界干燥及炭化五个步骤。通常溶剂置换所需周期较长,超临界干燥存在成本高、尺寸大小受限以及安全等问题。此外,该方法得到的无定形炭气凝胶的密度较第一种炭气凝胶大,且纯炭气凝胶质

脆易碎、强韧性较差,难以直接作为隔热材料用于热防护系统,常需在其内部引入纤维等增强体。因此,如何简化制备工艺、提高炭气凝胶的力学性能等仍是重要挑战。本工作结合本课题组在气凝胶隔热材料方面的研究经验,在阐述炭气凝胶隔热性能研究的基础上,主要综述国内外炭气凝胶隔热材料制备工艺及性能优化的研究进展,并对其未来发展方向进行展望。

1 炭气凝胶隔热性能研究进展

基于气凝胶热传导理论,炭气凝胶热导率主要包括气态、固态、辐射和耦合热导率四个部分。其中,气态热导率源于炭气凝胶孔隙内气体分子间碰撞传递的热量,主要受孔径、孔隙率、环境因素影响^[18];固态热导率源于通过炭气凝胶固体骨架颗粒传递的热量,主要受密度、炭化温度影响^[19];辐射热导率源于红外波长的光子传播热量,主要受比消光系数(对红外光谱的吸收和散射)、密度和环境温度影响^[20];耦合热导率则受前三个因素的共同影响。

在一定环境条件下,炭气凝胶的隔热性能主要与其密度和结构组成(粒径、孔径及孔隙率等)密切相关。掌握这些因素与热导率的对应关系,是指导炭气凝胶设计制备,获得低热导炭气凝胶隔热材料的关键。

1.1 密度对热导率影响规律

有研究表明^[2,21],随密度增加,RF气凝胶的气态和辐射热导率逐渐下降、固态热导率不断增加,总热导率先减后增,并在密度 $0.157\text{ g}/\text{cm}^3$ 时取得最低值 $0.012\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,低于报道的 SiO_2 气凝胶(密度 $0.12\text{ g}/\text{cm}^3$)空气气氛最低热导率 $0.013\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。炭气凝胶对密度的依赖性与RF气凝胶类似^[22-23],一般来说,其常温热导率与材料密度成正比,而高温下,较高密度的炭气凝胶更能有效降低辐射和气态热导率,但高密度也会增大固态热导率,因此总热导率随密度增大先减后增。炭气凝胶密度须根据使用环境合理设计。对于高温隔热应用,密度应 $<0.15\text{ g}/\text{cm}^3$,此时炭气凝胶 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热导率 $\leq 0.1\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ^[24];在 $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上应用场景,炭气凝胶的适宜密度为 $0.1\sim 0.15\text{ g}/\text{cm}^3$ ^[22]。

1.2 孔径对热导率影响规律

孔径主要影响炭气凝胶的气态热导率。理论表明^[25],孔径由 $20\text{ }l_g$ (气体分子平均自由程)降至 $0.3\text{ }l_g$ 的过程中,气态热导率降幅最明显。当孔径小于 $0.3\text{ }l_g$,气态热导率可忽略,再进一步降低孔径意义不大。且较小孔径($<100\text{ nm}$)会显著提高气凝胶干燥收缩率,增大气凝胶密度,提高固态热导率^[26]。研究表明^[25],只要孔径小于 $2\text{ }l_g$ (空气下为 140 nm),即可有效降低

气态热导率至自由空间静止气体热导率的一半以下,使气态热导率得到明显抑制。此外,孔径的均匀性对气态热导率也有显著影响,孔径分布越均匀,气态热导率越低;反之,当孔径分布不均匀时,气态热导率增大^[21]。

1.3 粒径对热导率影响规律

炭气凝胶的粒径可影响其骨架密度、孔径和比消光系数等,进而影响其热导率。目前,关于粒径对热导率的影响,唐桂华等^[27-29]开展了较多的理论研究,对炭气凝胶粒径的设计提供了重要指导。粒径对于常温固态热导率(骨架热导率)的影响主要表现为两方面:一方面是尺寸效应,即粒径大小,另一方面是界面效应,即颗粒间接触面积的直径(接触直径)。计算表明^[27],随炭气凝胶颗粒的接触直径减小,颗粒间的接触热阻增大,骨架热导率降低;随着粒径减小,边界散射增大,骨架热导率降低。当接触直径/粒径 >0.5 时(大部分气凝胶具有较大接触直径),界面效应影响不明显,且当粒径 $>300\text{ nm}$ 时,界面效应和尺寸效应均可忽略。对于气态热导率而言,小粒径气凝胶的绝对渗透率低,气体扩散速度小,对提高隔热性能更有利^[30]。但实际制备中,粒径越小,颗粒越易发生团聚,导致接触直径增大;且在同一制备条件下,一般粒径越小,气凝胶孔径越小,干燥及炭化收缩越大,则气凝胶密度越大,最终也会影响热导率变化趋势。在高温条件下,辐射热导率占比增大。当粒径与高温红外辐射波长相近时散射衰减最大,气凝胶辐射热导率最低^[27]。有计算表明^[28],在 $27\sim 1027\text{ }^{\circ}\text{C}$ 环境下使用,隔热用炭黑的最佳粒径为 $4\sim 1\text{ }\mu\text{m}$ 。

1.4 增强体纤维对热导率影响规律

为了克服纯炭气凝胶质脆易碎、强韧性较差的问题,通常在气凝胶基体内引入增强体,其中,纤维最常见。纤维种类不同,其本征热导率也不同。黏胶基炭纤维为多孔结构,本体热导率较低,在国防工业中通常作为隔热材料或耐烧蚀材料。但是,在作为前驱体纤维增强炭气凝胶高温隔热复合材料时,考虑到增强体纤维与炭气凝胶基体的收缩匹配问题,酚醛纤维更具优势^[22]。

除了纤维本征热导率特性以外,纤维直径对热导率也有明显影响。理论计算表明^[31],低温、真空环境下纤维热导率正比于纤维直径及体积分数。其中,随纤维直径增加,纤维间接触次数减少,热面到冷面热流传递路径上的“瓶颈(bottle-necks)”数量减少,但纤维平均接触面积及辐射传导增加,因此整体热导率增加。根据米氏散射定律,纤维直径与红外辐射波长越相近,相干性越好,纤维对红外光波的散射作用也越

强,则辐射热导率越低。然而,有计算表明^[32],直径 $0.5\sim 0.2\text{ }\mu\text{m}$ 的炭纤维在 $27\sim 827\text{ }^{\circ}\text{C}$ 具有较高辐射抑制作用。类似地,有研究^[33]制备了不同直径($\leq 7\text{ }\mu\text{m}$)的PAN基炭纤维,其中超细(直径 $<1\text{ }\mu\text{m}$)炭纤维在 $2.5\sim 3.75\text{ }\mu\text{m}$ 波段具有更大的比消光系数。经分析认为,这主要是因为超细纤维具有较大的比表面积,可增强其红外辐射的界面散射和反射,进而降低其辐射热导率。

可以看出,气凝胶的密度、孔径、粒径及增强体的性质都会对炭气凝胶的热导率产生显著影响。目前,关于这些因素对炭气凝胶热导率的影响规律已取得了一些成果。其中,通过减小密度、气凝胶孔径($<2\text{ }l_g$)、粒径、颗粒接触面积及纤维增强体的直径和密度,可有效降低炭气凝胶的常温热导率。但是,关于这些因素对炭气凝胶高温热导率的影响规律,特别是对高温辐射热导率的影响规律,尚无统一结论,仍需开展这方面的理论研究及实验验证。

2 炭气凝胶隔热材料制备工艺及性能优化研究进展

目前炭气凝胶隔热材料研究重点主要集中在力学性能提升、抗氧化及耐烧蚀和工艺简化及低成本制备等方面,表1汇总了炭气凝胶隔热材料相关性能^[17,22-23,34-72]。

2.1 炭气凝胶隔热材料力学性能增强研究进展

纳米孔结构炭气凝胶在极端条件下具有良好隔热性能,但由于炭纳米颗粒之间的弱连接,纯炭气凝胶质脆易碎、强韧性较差,较少单独作为隔热材料用于热防护,为此,常需在炭气凝胶基体内引入增强相等以提升其力学性能^[72]。

对于隔热应用而言,目前主要通过引入炭泡沫^[34-35]和纤维来增强炭气凝胶的力学性能。如Hrubesh^[34]采用气凝胶前驱体溶液浸渍有机泡沫再炭化,发明了一种轻质炭气凝胶填充炭泡沫复合材料。该增强体泡沫塑料和基体气凝胶同为有机物,在炭化过程中共收缩避免了材料开裂。目前,Ultramet公司已实现该类型材料的工业化生产,所得材料耐 $2482\text{ }^{\circ}\text{C}$ 超高温,可用于航天飞行器的轻质热防护系统^[22]。为进一步优化有机泡沫增强炭气凝胶的隔热和力学性能,苏茹月^[36]研究了不同密度及种类预炭化酚醛树脂泡沫增强炭气凝胶复合材料,其中,采用模板法得到的低密度增强体(密度为 0.03 g/cm^3)可制备具有较低高温热导率($1900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 为 $0.31\text{ W/(m}\cdot\text{K)}$)和较高压缩强度(0.51 MPa)的复合材料。但由于气凝胶与增强体泡

表 1 炭气凝胶隔热材料相关性能
Table 1 Properties of carbon aerogels for thermal insulations

Raw material	Reinforcement	Drying method	Density/ (g·cm ⁻³)	S _{BET} / (m ² ·g ⁻¹)	Thermal conductivity/ (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	Compressive strength/ MPa	Reference
R,F	Phenolic resin foam	SCD	0.125		0.036		[34]
	Phenolic resin foam	APD	0.07		0.5(1593℃) ≈0.8(1982℃)		[22]
Phenol,R,F	Reticulated vitreous carbon foam composite	SCD	0.09-0.18	100-1000	0.1(550℃)		[35]
R,F	Phenolic resin foam	SCD	0.10		0.04 0.12(1000℃) 0.31(1900℃)	0.51(≈8%)	[36]
Polyimide	Phenolic resin foam	SCD	0.094		0.05 0.19(1100℃) 0.56(1900℃)	0.532	[37]
R,F	Carbon fiber	APD	0.23		0.34		[38]
R,F	Carbon fiber	SCD	0.107	516	0.0623 0.1325(1000℃) 0.2175(1400℃)	1.75	[39]
R,F	Carbon-bonded carbon fiber	SCD	0.14		0.050 ≈0.16(1000℃) 0.246(1400℃)	1.24(10%)	[40]
R,F	Ceramic fiber	SCD	0.1-0.9		0.03-0.05 0.05-0.09 (1000℃)	0.5-1.9	[41]
R,F	PAN fiber	SCD	0.199		0.09(300℃)	1.72(10%)	[22]
	Phenolic fiber		0.220		0.107(300℃) 0.135(1000℃) 0.325(2000℃)	0.79(10%)	
R,F	PAN fiber	SCD	0.195	142.29	0.041 0.735(1800℃)	1.22(10%)	[42]
	Phenolic fiber		0.274	438.92	0.027(Ar) 0.164(1800℃)	≈0.8(10%)	
PR,HMTA	Ultralight carbon fiber felt	APD	0.16		0.031	0.93(10%)	[43]
PR,HMTA	Phenolic fiber	APD	0.60		0.32	80(7%)	[44]
R,F	GO	SCD	0.0235	3214	0.027	<0.04	[45]
PR,HMTA		SCD	0.16-0.26		0.023~0.036 (vacuum)	1.0-2.3	[46]
PR,HMTA,MTMS	Carbon fiber	APD	≈0.80		0.207 0.407(1000℃)	210.5(40%)	[47]
		APD	0.50		0.118 0.263(1000℃)	10(≈2.1%)	
Phenol,F,TEOS,AlCl ₃		SCD	0.284	374.09	0.024 0.083(1000℃)	≈0.055 (≈67%)	[48]
Carbon aerogel composites, DMDES,MTMS		APD	0.75		0.33		[49]
Carbon aerogel composites, DMDES,MTMS		SCD	0.69	52.433	0.3887 0.8364(1000℃) 0.9194(1200℃)	22(5%)	[50]
PR,HMTA		APD	0.363-0.756		<0.35	5-9	[51]

续表

Raw material	Reinforcement	Drying method	Density/ (g·cm ⁻³)	S _{BET} / (m ² ·g ⁻¹)	Thermal conductivity/ (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	Compressive strength/ MPa	Reference
Si, Al ₂ O ₃ , SiO ₂		APD			0.654	71.2	[52]
PR, HMTA		APD	0.18-0.41	857-487	0.032-0.069	0.9-5.0	[17]
PR, H ₂ SO ₄		APD		198.91	0.0381	11.2	[53]
R, Furfural, HMTA, NH ₄ SCN		APD	0.22	771	0.0466		[23]
					0.3721(1800℃)		
R, Furfural, HMTA		APD	0.244	689	0.809(2000℃)	1.76	[54]
R, Furfural, HMTA		APD	0.201	596.367	0.0625	1.08(≈11%)	[55]
	Carbon fiber			464.363	0.0702	1.48(30%)	
R, F		APD	0.3-0.82	555-616	0.065-0.12	6.5-124.4	[56]
R, F		APD	0.284-0.51		0.09-0.267	0.65-33.35	[57]
						(10%-4%)	
R, Furfural, HMTA, ZnCl ₂	PAN fiber	APD	0.68		0.1786	6.10(10%)	[58]
					0.2381(600℃)		
					0.6904(1800℃)		
R, F	GO	APD	0.182	533	0.028	4.01	[59]
R, F, Formamide	PAN fiber	APD	0.254		0.250(300℃)	37.7(50%)	[60]
					0.617(1000℃)		
					1.674(1500℃)		
Carbon nanotube, SDBS		SCD	0.008		0.025(<150 Pa)		[61]
Carbon nanotube, H ₂ O ₂		APD	0.0046		0.0165	0.0052(95%)	[62]
Tenawire, Glucose			0.00961		0.023	≈0.025(30%)	[63]
GO, p-phenylenediamine, NH ₃ ·H ₂ O		FD	1.8-27.2		0.040-0.053	0.0077-0.146	[64]
GO, R, F		FD	0.031	715	≈0.055		[65]
GO, Quadrol		FD	0.004		0.0047-0.0059		[66]
					(vacuum)		
GO, NaHSO ₃		SCD	0.0224-0.0841	435.6-602.8	0.0281-0.0390	0.05-0.8(10%)	[67]
GO, p-phenylenediamine, NH ₃ ·H ₂ O		SCD	0.0111-0.035	568-910	0.023-0.026		[68]
GO, p-phenylenediamine, NH ₃ ·H ₂ O		FD	0.01005		0.115		[69]
GO, Ammonium polyamine acid, Triethylamine		FD	0.074		0.038		[70]
					(radial direction)		
GO, Octadecylamine		APD	0.0024	27.22	0.00575		[71]

Note: S_{BET}-specific surface area calculated by Brunauer-Emmett-Teller (BET) method; R-resorcinol; F-formaldehyde; PR-phenolic resin; HMTA-hexamethylenetetramine; GO-graphene oxide; PAN-polyacrylonitrile; MTMS-methyltrimethoxysilane; DMDDES-dimethoxysilane; TEOS-trimethoxysilicate; SDBS-sodium dodecylbenzene sulfonate; SCD-supercritical drying; APD-ambient pressure drying; FD-freeze drying. Thermal conductivities without special labeling are room temperature and atmospheric pressure thermal conductivities

沫收缩率存在差异,干燥后复合材料界面已存在缝隙且炭化后缝隙变大。为缓解收缩差异,提高热力学性能,采用纳米多孔聚酰亚胺气凝胶作为炭气凝胶前驱体,通过调控预炭化泡沫密度和共炭化温度,可实现共收缩,抑制界面分离,保证炭气凝胶隔热性能和预炭化泡沫可成形性的有效利用^[37,73]。可以看出,炭泡沫增强炭气凝胶已得到一定的研究应用,但炭泡沫骨架连接紧密且达微米级,自身固态热导率较高,因此,炭泡沫增强炭气凝胶复合材料高温热导率难以实现大幅度降低。此外,采用炭泡沫增强对炭气凝胶的力学性能提升有限,当炭泡沫强度低于炭气凝胶强度时,炭化中就可能产生裂纹,且炭泡沫作为脆性材料

在热冲击下也易开裂^[22]。因此,该类复合材料难以用于单一结构,更适合作为夹层隔热材料。

相较于炭泡沫,纤维增强更能显著提高炭气凝胶的韧性和力学强度,且纤维间可被炭气凝胶隔开,减少接触,从而降低纤维间固态热传导^[22]。基于炭纤维优异的力学性能,Drach等^[38]采用炭毡增强 RF 凝胶,常压干燥得到表观密度 0.23 g/cm^3 的炭纤维增强炭气凝胶复合材料,由于材料为常压干燥且存在较大裂纹,其常温热导率高达 $0.34 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ 。通过改变炭纤维增强体结构,可缓解表面开裂,Ye等^[39]采用短炭纤维增强,可得到兼具较低热导率($0.0623 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$)及较高压缩强度(1.75 MPa)的无裂纹炭气凝胶复合材料。随后,为解决回弹性和强度矛盾,同时保证隔热性能。其又利用具有准层状结构的炭黏接炭纤维浸渍 RF 气凝胶而后再炭化,得到了表面无明显裂纹的炭气凝胶复合材料,兼具超弹(压缩应变 50% ;比模量为 $140.6 \text{ MPa}\cdot\text{cm}^3/\text{g}$)和较低热导率(厚度方向 1400°C 为 $0.246 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$)^[40]。但干燥及炭化过程中基体和纤维间存在收缩差异,导致复合材料内部存在纤维剥离。此外,也有研究^[47,55]通过强化气凝胶骨架,降低基体收缩率来实现表面无裂纹、高强炭纤维增强炭气凝胶复合材料的制备。除了炭纤维,本征热导率更低且抗氧化的陶瓷纤维也用于增强炭气凝胶^[41],实现较低热导率、高强度、抗氧化炭气凝胶复合材料的制备。然而,传统炭纤维或陶瓷纤维与气凝胶基体在炭化过程中会因收缩不匹配产生残余拉应力、微裂纹甚至层间开裂,进而影响材料的隔热和力学性能。此外,陶瓷纤维与炭气凝胶高温下会发生碳热还原反应,产生较大质量损失和体积收缩,使炭气凝胶复合材料难以满足 1600°C 以上超高温隔热需求。

采用有机纤维,如炭前驱体纤维、混合有机纤维的炭纤维等,可有效解决上述收缩不匹配问题,同时

降低炭气凝胶因热解产生的脆性和收缩,得到兼具优异超高温隔热及良好力学性能的炭气凝胶复合材料。本课题组^[22,74-75]提出了以有机炭前驱体纤维增强酚醛气凝胶,再经炭化得到炭纤维增强炭气凝胶隔热复合材料。 10% 应变的压缩强度为 0.79 MPa ,弹性模量增大 48.58% ,且 2000°C 热导率仅为 $0.325 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ (Ar),远小于微米孔炭泡沫热导率($1.745 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$),表现出了优异的超高温隔热性能。在此基础上,又对比了不同有机炭前驱体纤维对炭气凝胶复合材料结构和性能的影响。基于纤维本征特性(热导率、力学性质等)及纤维与气凝胶基体界面结合强度的影响,PAN 基复合材料的力学性能更强,酚醛基复合材料的隔热性能更优^[42,76]。在提高强韧性的基础上,为实现无裂纹复合材料的简单、低成本制备,Guo等^[43]采用一种螺旋状炭纤维混合中空聚酯纤维的超轻超弹纤维毡为增强相,低成本的商用酚醛树脂为前驱体,其中,超弹纤维毡可实现炭化协调收缩;中空聚酯纤维可充当有机基质排水管以减低干燥收缩。最终常压干燥获得低密度、低热导、高强韧、大尺寸无裂纹的炭气凝胶复合材料。 $1800^\circ\text{C}/900 \text{ s}$ 氧乙炔焰考核, 10 mm 厚复合材料背温仅为 530°C 。随后,通过在酚醛树脂/HMTA 体系中引入酚醛纤维增强相,并结合高压辅助聚合法和常压干燥制备了具有大介孔结构、较大颗粒接触面积(半纤维状)及较强界面结合的耐 1800°C 超高温超高强复合材料^[44],其制备过程中纤维与基体之间的反应如图 1 所示。复合材料的压缩强度、面内剪切强度和比强度分别高达 $80, 20 \text{ MPa}$ 和 $133 \text{ MPa}\cdot\text{cm}^3/\text{g}$;经 $1800^\circ\text{C}/900 \text{ s}$ 氧乙炔焰考核, $7.5\sim 12.0 \text{ mm}$ 厚的材料背温低至 $778\sim 685^\circ\text{C}$,线收缩率和质量损失分别低于 0.3% 和 6.8% ,且经过加热后复合材料的力学性能有一定提升。

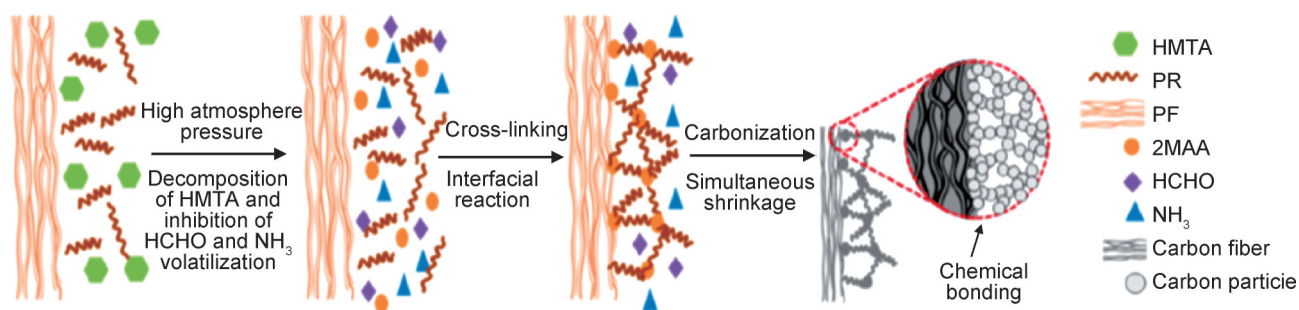


图 1 PF 和反应活性溶液之间反应示意图^[44]

Fig. 1 Schematic diagram of interaction between PF and reactive solution^[44]

除炭泡沫及纤维外,具有独特二维片状结构的氧化石墨烯(GO)因其优异的力学性能(如断裂韧度 63 GPa)及良好的水分散性,也可用于增强炭气凝胶

纳米结构骨架,并有效抑制炭化过程中的纳米孔坍塌和线性收缩^[77]。当气凝胶与石墨烯结合,一方面利用石墨烯大比表面积,可制备具有高比表面积和丰富孔

隙结构的炭气凝胶;另一方面,气凝胶可吸附并聚合在石墨烯表面,防止石墨烯片聚集并削弱石墨烯片层间的接触热导率,此外,石墨烯片层内的缺陷也可降低其热导率,从而拓展炭气凝胶在隔热电极材料方面的应用^[45,78]。

也有部分研究通过改变制备工艺及原材料来实现炭气凝胶力学性能提升。如Liu等^[46]以具有优异隔热性能的硼改性酚醛树脂和HMTA为原料,HMTA受热分解为氨和醛,前者呈碱性起催化作用,后者与苯环的酚羟基聚合形成刚性聚合物链,从而促进线性酚醛树脂进一步交联固化,使炭气凝胶表现出良好的压缩强度(1.0~2.3 MPa)和隔热性能(0.023~0.036 W/(m·K)),此外,由于采用乙醇作为溶剂避免了溶剂置换,也在一定程度上降低了制备成本。然而,仅依靠工艺调控只能提高炭气凝胶机械强度,无法改变其固有脆性。

可以看出,目前通过引入增强相,如炭泡沫、纤维及石墨烯等,可有效提高炭气凝胶机械强度、改善其固有脆性。其中,采用炭泡沫及纤维增强的炭气凝胶隔热材料已经实现工程应用。但是,炭气凝胶复合材料的力学性能增强与隔热性能提升存在一定矛盾。结合实际应用环境,找到两个性能之间的平衡点,并进一步优化力学与隔热性能将是后续提升炭气凝胶隔热材料应用的关键之一。

2.2 炭气凝胶隔热材料耐烧蚀抗氧化研究进展

除了固有脆性,炭气凝胶热氧化也极大限制其实际应用。当暴露在超过450℃氧化气氛中时,炭气凝胶会迅速氧化失重,引发氧化失效。为此,很多研究通过单/多元素(Si, Al等)掺杂并炭化得到抗氧化陶瓷层来提高炭气凝胶隔热材料的抗氧化及耐烧蚀性能。

Wu等^[47]在PR/HMTA体系中原位引入有机硅源并裂解转化为非晶态SiO₂和晶态SiC包裹在炭纳米颗粒表面来提高炭气凝胶抗氧化性能,掺硅后材料800℃氧化残留率由0%增至17.89%,实现了高机械强度(10 MPa)和较好抗氧化性炭气凝胶材料的简便制备,材料热导率为0.118 W/(m·K)。Lv等^[48]在掺硅基础上引入铝元素得到了多元掺杂C-SiO₂-Al₂O₃复合气凝胶。通过引入适量铝离子,可促进复合气凝胶合成过程中酚醛树脂的聚合,形成更紧密交联的三维网络。此外,Al₂O₃还可通过阻碍SiO₂颗粒间的烧结来提高气凝胶的热稳定性,使所得复合气凝胶1200℃失重率降至8.1%(降低了73.70%)。得益于掺杂较炭具有更低本征热导率的硅、铝氧化物,复合气凝胶也具有较低热导率(0.024 W/(m·K))。

除共聚反应下的原位掺杂,对于已有炭气凝胶,可通过后期浸渍掺杂等方式来改善其抗氧化及耐烧蚀性能。本课题组^[49-50,79]通过浸渍SiOC前驱体溶胶,并裂解得到SiOC内/外涂层来提高炭气凝胶复合材料的抗氧化性能。通过多次浸渍,前次热解形成的微小裂纹可被后次SiOC前驱体溶胶桥接,三次浸渍后材料1600℃/20 min的氧化质量损失率为10.68%(降低86.15%),线收缩率为1.16%(降低96.94%),抗氧化性能得到明显改善。类似地,Seraji等^[51]借鉴酚醛浸渍炭烧蚀体(phenolic impregnated carbon ablator, PICA)结构形式,制备了酚醛浸渍炭气凝胶来提高材料的耐烧蚀性能。研究表明,材料的烧蚀性能主要与酚醛含量有关,随着酚醛含量增加,材料由体烧蚀转变为表面烧蚀。1430~1450℃/45 s氧乙炔焰考核,复合材料的线烧蚀和质量烧蚀率分别为0.055~0.091 mm/s和0.029~0.036 g/s,表现出了较好的耐烧蚀性。

传统原位共聚或后期浸渍等掺杂工艺可能会存在高温下掺杂元素与基体或纤维的碳热还原反应,从而引起材料体积膨胀,甚至陶瓷层碎裂,以及削弱炭气凝胶的耐高温性能等问题。为获得具有高结合强度的抗氧化陶瓷层,提高炭材料的超高温抗烧蚀性能,Yan等^[52]在炭气凝胶复合材料表面设计多孔屏障层,并结合温和的低温气固反应实现材料表面选择性陶瓷化,最终得到了一种梯度结构炭纤维增强炭-陶瓷复合材料。材料顶部为梯度结构莫来石-Al₂O₃改性的炭纤维增强SiC-C,且从外到内又分为无纤维的SiC-莫来石-Al₂O₃陶瓷层,有纤维的粒状SiC层及粒状C-SiC层;底部为炭纤维增强炭气凝胶。这种孔径和组成变化的梯度结构可降低陶瓷层与炭气凝胶复合材料热膨胀差异引起的热应力,实现高界面结合强度、宏/微观无裂纹复合材料的制备。所得材料具有高机械强度(压缩强度为71.2 MPa;比强度为119 MPa·cm³/g)且耐1900℃超高温,1900℃/600 s氧乙炔焰考核,收缩率和质量损失率分别仅为(0.08±0.02)%和(3.42±0.74)%,线烧蚀和质量烧蚀率分别为0.00038 mm/s和0.00081 g/s。

基于上述研究进展可知,通过原位共聚或后期浸渍在炭气凝胶基体的内部或表面引入陶瓷相,可以提高气凝胶的抗氧化及耐烧蚀性能,且材料可兼具耐1900℃超高温的特性。但是,目前对炭气凝胶抗氧化及耐烧蚀性能表征多采用热重分析、氧乙炔考核,该表征手段与材料实际工况存在较大差距,后续仍需增加更贴合实际应用环境的考核方式。

2.3 炭气凝胶隔热材料低成本化研究进展

炭气凝胶较高的原材料成本(如间苯二酚)、制备过程中的长周期溶剂置换及复杂且高成本的超临界干燥工艺,限制了其产业化应用,因此在关注炭气凝胶性能优化的基础上,很多研究者同时着眼于易操作、低成本、规模化的制备工艺。

与超临界干燥工艺相比,常压干燥无需复杂高压设备,工艺成本低且易操作,是目前研究最广泛的炭气凝胶制备工艺之一。但是,常压干燥所得炭气凝胶一般收缩率较大,这会影响炭气凝胶的结构及其隔热性能。因此,如何减少常压干燥过程中气凝胶的收缩和孔结构坍塌始终是该工艺的难点之一。研究表明^[80-81],在适当网络强度基础上,增大粒径、大孔占比和降低表面张力,有利于减少气凝胶常压干燥过程中的收缩和孔结构坍塌。相应措施主要有工艺优化、添加模板及添加剂等。

在工艺优化方面 Jia 等^[17]利用商用线性酚醛混合固化剂 HMTA、乙醇作为溶剂,无需溶剂置换常压干燥得到高强度、低密度的大块炭气凝胶隔热材料。研究表明,具有更低空间位阻和更少支链的线性酚醛树

脂可提高聚合物与醇溶剂间的相容性,交联形成大尺寸的胶体簇和坚固的凝胶网络骨架,从而抵抗常压干燥时的毛细管张力。该方法工艺简便、成本低廉且可制作大尺寸样品并实现异形件加工,有利于后期大规模生产应用。类似地,Huang 等^[53]采用硫酸固化,无需额外置换/干燥工艺,凝胶后直接炭化得到高强炭气凝胶。也有研究^[23,54-55]采用酸碱两步催化辅助溶剂热工艺来实现常压干燥制备炭气凝胶,其工艺流程如图 2 所示。溶剂热工艺能加快凝胶聚合并提高反应强度,使酸催化生成的线性酚醛低聚物,经碱催化交联聚合后形成高强骨架结构,从而实现低密度、高强度炭气凝胶的常压干燥制备。所得炭气凝胶 1800 °C 热导率($0.372 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$)^[23]较超临界干燥炭气凝胶复合材料($0.28 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$)^[22]略有增加。此外,通过减少催化剂含量,降低凝胶温度,使气凝胶骨架充分长大,孔径增加,以提高自身强度来抵抗溶剂表面张力,也可常压干燥得到具有较低密度、热导率的炭气凝胶^[56-57]。然而,单纯通过工艺优化得到的常压干燥炭气凝胶一般具有较大孔径和粒径,这不利于其隔热性能的提升。

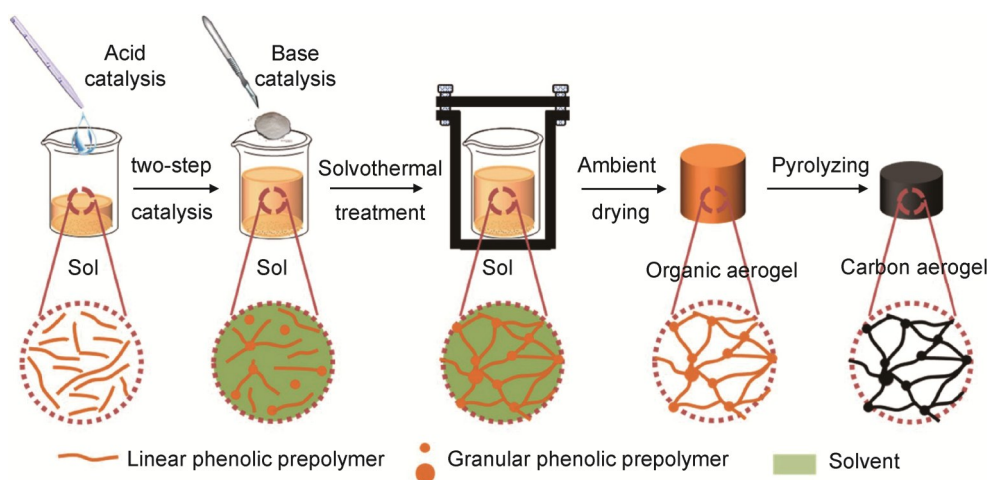


图 2 酸碱两步催化常压干燥制备炭气凝胶工艺流程示意图^[23]

Fig. 2 Process flow diagram of preparing carbon aerogels through two-step acid/base catalysis and ambient drying^[23]

模板法可针对性增加微孔结构、提高比表面积,实现对气凝胶孔结构的定向调控,多用于制备多孔炭材料。目前,在炭气凝胶隔热材料的常压干燥制备中也有一定应用。本课题组^[58,82]在酚醛溶胶中引入氯化锌盐,通过其在凝胶中的支撑和造孔作用来提高有机凝胶强度,实现常压干燥。研究表明,随着氯化锌用量增加,凝胶时间缩短,炭气凝胶的线收缩率和密度减小,比表面积(主要源于微孔)增大,但炭气凝胶的粒径及孔径无明显变化且内部没有微米级大孔,表明熔盐法制备的炭气凝胶有作为隔热材料应用的

潜力。

添加剂法是指在制备过程中通过加入少量化学改性剂,使其能够与有机前驱体发生共聚或者形成较强化学键,从而改善气凝胶网络结构、提高其骨架强度等^[81]。Guo 等^[59]引入少量(质量分数 $\leq 2\%$)GO,基于GO与RF的良好相容性,可有效改善GO在基体中的分散性和界面相互作用,形成三维框架结构来提高凝胶骨架抗孔隙塌陷的能力,同时,GO可减小溶剂pH值,增大孔径,减小干燥过程中的毛细管力,从而实现较低密度炭气凝胶的常压干燥制备。此外,鉴于石

墨烯引入量较少且其片层内存在缺陷,材料热导率低至 $0.028\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。王志壮^[60]借鉴表面改性 SiO_2 气凝胶的常压干燥工艺,通过引入适量干燥控制添加剂甲酰胺,可增大RF气凝胶粒径并降低堆积密度,使常压干燥收缩率降至 7.85% ,且炭化前后密度(约 $0.4\text{ g}/\text{cm}^3$)相差不大,炭气凝胶压缩强度可达 8.4 MPa (应变 28.76%)。不过,添加剂法需要仔细控制添加剂用量以及解决添加剂与有机气凝胶反应体系的相容性问题。

目前,通过采用工艺优化、添加模板及添加剂等方式,可以实现炭气凝胶的常压干燥制备,从而有效降低了炭气凝胶隔热材料的生产成本。但是,常压干燥炭气凝胶与超临界干燥炭气凝胶的隔热性能仍存在一定差距,后续还需进一步优化工艺以提升常压干燥炭气凝胶的隔热性能。

2.4 超轻超弹炭气凝胶隔热材料研究进展

无定形炭气凝胶的力学强度、抗氧化及耐烧蚀等方面可得到明显改善,但其较大密度及较差弹性,也在一定程度上限制了其隔热应用领域。通过石墨烯、碳纳米管等低维纳米炭材料自组装形成三维网络凝胶,可得到具有超轻超弹特性的炭气凝胶,但碳纳米管(单壁 $1000\sim 3000\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$;多壁 $50\sim 200\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$)及石墨烯(单层 $4840\sim 5300\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$)本身具有极高热导率^[83],因此,目前超轻超弹炭气凝胶隔热材料的研究重点主要集中在降低其热导率方面。

对于碳纳米管气凝胶而言,利用碳纳米管内存在的杂质、缺陷和管间接触热阻^[61,84],可使单壁碳纳米管气凝胶真空($<150\text{ Pa}$)热导率降至 $(0.025\pm 0.010)\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ^[61],证明了其作为隔热材料使用的潜能。Chen等^[62]采用碳纳米管膜直接发泡制备了具有分层细胞结构的碳纳米管气凝胶,其超轻($0.0046\text{ g}/\text{cm}^3$)、隔热($0.0165\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$)及优异防火性,为设计低成本保温、阻燃材料提供了一种简便途径。受北极熊毛发的微结构启发,Zhan等^[63]利用模板法制备一种内/外径可调的碳纳米管气凝胶。因兼具气凝胶特殊孔结构及空心纳米管对热传导的有效抑制,该碳纳米管气凝胶具有比典型管结构(tube-structured)隔热材料(如 Al_2O_3 、 SiO_2 纳米管等)更低的热导率($0.023\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$)及优异的疏水性,并且能够在 30% 应变下循环压缩100万次以上。

对于石墨烯而言,通过热处理及采用不同还原剂,可显著降低石墨烯气凝胶热导率,但仍与其他隔热气凝胶存在较大差距^[85-86]。研究表明^[64-67],制备高度无序、非晶结构的石墨烯气凝胶,并利用石墨烯三维多孔结构及相邻石墨烯片层间的较大界面接触热

阻,可得到具有超低热导率(其真空下 $0.0047\sim 0.0059\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$)的石墨烯气凝胶,比空气低约 80% ($20\text{ }^\circ\text{C}$, $0.0257\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$)^[66]。此外,通过在石墨烯的片层上引入缺陷、杂化原子来提高石墨烯片层内的热阻/声子散射,通过减小石墨烯片的片径来增加界面,以及通过减小石墨烯气凝胶的孔径来降低气态热导率^[68-69,87],也可进一步降低石墨烯气凝胶的热导率,其常温热导率可低至 $0.023\sim 0.026\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ^[68]。同时,有研究发现^[69],仅用氮取代 1% 碳原子,即可使石墨烯气凝胶 $27\text{ }^\circ\text{C}$ 的热导率降低 59.2% ,但内部残余氮的含量过高也会影响石墨烯气凝胶的机械强度。

除了利用石墨烯气凝胶的片间界面、片内缺陷,通过结构定向调控也可显著影响石墨烯气凝胶热导率。Jiang等^[70]定向冷冻干燥聚胺酸铵盐/GO悬浮液,制备了具有层状闭胞结构(closed-cellular structures, CCS)的各向异性石墨烯气凝胶,借助径向封闭单元的周期性分离,气凝胶的径向热导率仅为 $0.038\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。各向异性结构气凝胶具有低的径向热导率,但其连续连接的轴向热导率较高,即不对称的层状CCS会导致气凝胶隔热性能存在各向异性。为克服各向异性CCS在降低石墨烯气凝胶热导率上的局限性,Oh等^[71]设计了具有极薄壁($\approx 50\text{ nm}$)中空隔室的高度有序自组装各向同性石墨烯基CCS气凝胶,可在所有方向表现出优异的隔热性能。这种独特结构由微流体合成的石墨烯气泡制成,可有效抑制固体和气体的热传导/对流,使石墨烯气凝胶具有极低的常温热导率($0.00575\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$)。这种将单个微泡组装成高度分隔的整体泡沫的想法,也为实现高性能隔热材料提供了新思路。

通过利用气凝胶基体内部的杂质、缺陷,界面热阻和接触热阻,以及气凝胶结构的定向控制等方法,可以获得具有极低常温热导率($0.00575\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$)的超轻超弹炭气凝胶。但是,其常温热导率多采用HotDisk或者激光闪烁法进行表征,准确度较低。此外,目前尚未研究其高温隔热性能。为了实现超轻超弹炭气凝胶隔热材料的实际应用,后续仍需完善其高温隔热性能的考核验证。

3 结束语

炭气凝胶具有耐超高温、低热导率的特征,是一种非常有前景的超高温隔热材料。本文从炭气凝胶隔热性能影响因素、力学性能增强、耐烧蚀/抗氧化、低成本化及超轻超弹等方面,综述了近年来国内外炭气凝胶隔热材料制备工艺及性能优化的研究进展。

(1)在炭气凝胶隔热性能研究方面,目前炭气凝胶的传热理论已经明确,且已有理论计算、实验研究表明,减小密度、气凝胶孔径、粒径、颗粒接触面积及纤维增强体的直径和密度,可降低炭气凝胶常温热导率。但是,炭气凝胶的密度、结构及增强体的性质对炭气凝胶高温热导率的影响规律,特别是对其高温辐射热导率的影响规律,尚无定论。基于此,下一步应重点加强炭气凝胶高温热导率的理论计算研究,明确粒径、密度、增强体纤维(直径、体积分数)等因素对炭气凝胶高温热导率的影响规律,指导炭气凝胶实际生产的工艺设计;同时,开展粒径、密度等因素对炭气凝胶高温热导率影响的实验研究,从而进一步提高炭气凝胶的高温隔热性能。

(2)在炭气凝胶力学性能提升方面,目前通过在炭气凝胶基体内引入增强相,可有效提高炭气凝胶机械强度、改善其固有脆性。其中,采用炭前驱体纤维共裂解增强工艺,可得到大尺寸无裂纹的异形炭气凝胶隔热材料,其 0.60 g/cm^3 密度下的压缩强度可达 80 MPa ;采用炭纤维增强可得到具有 210 MPa 压缩强度的炭气凝胶复合材料(密度 0.80 g/cm^3)。然而,增强相的引入同时会增加炭气凝胶密度,增大其固态热导率,降低其隔热性能。因此,下一步仍需结合炭气凝胶实际使用环境,平衡热约束和机械约束之间的矛盾。对于炭气凝胶复合材料而言,后续可通过模拟计算及实验验证,明确气凝胶基体与增强体纤维在炭气凝胶复合材料的热导率及力学性能中的各自占比,并结合产品技术指标,设计复合材料基体和增强体纤维的密度和结构,实现隔热性能和力学性能的共同优化。

(3)在炭气凝胶耐烧蚀/抗氧化方面,采用原位共聚或后期浸渍在炭气凝胶的内部或表面引入陶瓷相可有效提高炭气凝胶的抗氧化及耐烧蚀性能,且所得炭气凝胶可兼具耐 1900°C 超高温特性。但是,目前对炭气凝胶抗氧化及耐烧蚀性能的考核方式与实际工况存在较大差距。针对该问题,下一步可增加电弧风洞等考核手段,从而为产品的实际应用提供更为真实的性能指导。

(4)在炭气凝胶低成本研究方面,采用廉价易得碳源(如商用酚醛树脂等)结合常压干燥工艺已经有效降低了炭气凝胶隔热材料的生产成本,并实现大尺寸试样制备及异形件加工。但是,目前常压干燥炭气凝胶与超临界干燥炭气凝胶的隔热性能仍存在一定差距,未来对于酚醛树脂/HMTA 体系,可以同时结合工艺优化、添加模板和添加剂等方式的优势,深化该体系下炭气凝胶的结构调控,在保障力学性能的基础上,缩短常压干燥炭气凝胶与超临界干燥炭气凝胶隔

热性能之间的差距。

(5)在超轻超弹炭气凝胶隔热材料方面,目前通过优化气凝胶网络结构,并借助杂质、缺陷和界面/接触热阻等方式,已经实现了具有极低常温热导率($0.00575 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$)的超轻超弹炭气凝胶的制备。但是,其常温热导率多采用 HotDisk 或者激光闪烁法进行表征。而相较于热流计法,HotDisk 或者激光闪烁法存在测试样品及测量探头尺寸较小,准确度较低的问题。因此,后续应进行大尺寸样品制备并完善热流计法的热导率测试数据。此外,关于超轻超弹炭气凝胶的高温热导率鲜有报道,针对此问题,下一步应重点开展超轻超弹炭气凝胶的高温热导率测试、石墨加热考核(冷/热面温度)等高温隔热性能验证,并在此基础上研究及优化该类炭气凝胶结构及高温隔热性能,从而明确该类材料在高温隔热材料领域的应用前景。

(6)在炭气凝胶的应用研究方面,目前在军用领域,炭气凝胶隔热材料已有一定的研究应用,但在民用领域,其尚未得到发展,这也主要受炭气凝胶较高的生产成本所限。但是相较于传统民用耐高温隔热材料(如炭毡等),炭气凝胶隔热材料可大幅度节约材料和能源使用量并具有更长寿命,比较符合应用于核电厂、超超临界火力发电厂、高温蒸汽管道等民用领域,因此,后续可积极推广炭气凝胶在民用领域的研究应用。同时,为实现炭气凝胶隔热材料在特殊领域的应用,也要不断完善其性能考核内容,如进行辐照考核以验证炭气凝胶在核电领域的应用前景;此外,还需明确炭气凝胶使用的边界条件,如最高使用温度等。最后,随着炭气凝胶隔热材料应用越来越广泛,也急需推进相关标准(如统一隔热性能考核的方法及指标要求等)的建立。

参考文献

- [1] 柳凤琦,王鲁凯,门静,等. 气凝胶隔热材料制备及航天热防护应用研究进展[J]. 宇航材料工艺, 2022, 52(2):26-47.
LIU F Q, WANG L K, MEN J, et al. Progress on the preparation of aerogel thermal insulations and their applications in aerospace thermal protection system [J]. Aerospace Materials and Technology, 2022, 52(2):26-47.
- [2] LU X, ARDUINI-SCHUSTER M C, KUHN J, et al. Thermal conductivity of monolithic organic aerogels [J]. Science, 1992, 255(5047):971-972.
- [3] PENG F, JIANG Y, FENG J, et al. Thermally insulating, fiber-reinforced alumina-silica aerogel composites with ultra-low shrinkage up to 1500°C [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 411: 128402.

- [4] LIU F, HE C, JIANG Y, et al. Carbon layer encapsulation strategy for designing multifunctional core-shell nanorod aerogels as high-temperature thermal superinsulators[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 455:140502.
- [5] 彭飞, 姜勇刚, 冯坚, 等. 耐高温氧化铝气凝胶隔热复合材料研究进展[J]. *无机材料学报*, 2021, 36(7): 673.
PENG F, JIANG Y G, FENG J, et al. Research progress on alumina aerogel composites for high-temperature thermal insulation[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2021, 36(7): 673.
- [6] 王子寒, 刘学宁, 邵菊香, 等. 碳化物气凝胶隔热材料的研究进展[J]. *现代化工*, 2022, 42(2): 112-116.
WANG Z H, LIU X N, YI J X, et al. Research advances in carbide aerogel thermal insulation materials[J]. *Modern Chemical Industry*, 2022, 42(2): 112-116.
- [7] 邢悦, 井致远, 陈永雄, 等. 航空航天用气凝胶材料的研究进展[J]. *材料导报*, 2022, 36(22):137-151.
XING Y, JING Z Y, CHEN Y X, et al. Research process on aerogel materials used for aviation and aerospace[J]. *Materials Reports*, 2022, 36(22):137-151.
- [8] PEKALA R W. Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde[J]. *Journal of Materials Science*, 1989, 24(9):3221-3227.
- [9] HANZAWA Y, HATORI H, YOSHIZAWA N, et al. Structural changes in carbon aerogels with high temperature treatment[J]. *Carbon*, 2002, 40(4):575-581.
- [10] INAGAKI M. Pores in carbon materials-importance of their control[J]. *New Carbon Materials*, 2009, 24(3):193-232.
- [11] LU X, NILSSON O, FRICKE J, et al. Thermal and electrical conductivity of monolithic carbon aerogels[J]. *Journal of Applied Physics*, 1993, 73(2):581-584.
- [12] AL-MUHTASEB S A, RITTER J A. Preparation and properties of resorcinol-formaldehyde organic and carbon gels[J]. *Advanced Materials*, 2003, 15(2):101-114.
- [13] WU D, FU R, ZHANG S, et al. Preparation of low-density carbon aerogels by ambient pressure drying[J]. *Carbon*, 2004, 42(10):2033-2039.
- [14] WU D, FU R, SUN Z, et al. Low-density organic and carbon aerogels from the sol-gel polymerization of phenol with formaldehyde[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2005, 351(10/11): 915-921.
- [15] PEKALA R W, ALVISO C T, LU X, et al. New organic aerogels based upon a phenolic-furfural reaction[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1995, 188(1/2):34-40.
- [16] LONG D, ZHANG J, YANG J, et al. Chemical state of nitrogen in carbon aerogels issued from phenol-melamine-formaldehyde gels[J]. *Carbon*, 2008, 46(9):1259-1262.
- [17] JIA X, DAI B, ZHU Z, et al. Strong and machinable carbon aerogel monoliths with low thermal conductivity prepared via ambient pressure drying[J]. *Carbon*, 2016, 108:551-560.
- [18] REICHENAUER G, HEINEMANN U, EBERT H P. Relationship between pore size and the gas pressure dependence of the gaseous thermal conductivity[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2007, 300(1/2):204-210.
- [19] LU X, CAPS R, FRICKE J, et al. Correlation between structure and thermal conductivity of organic aerogels[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1995, 188(3):226-234.
- [20] LEE O, LEE K, JIN YIM T, et al. Determination of mesopore size of aerogels from thermal conductivity measurements[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2002, 298(2):287-292.
- [21] HRUBESH L W, PEKALA R W. Thermal properties of organic and inorganic aerogels[J]. *Journal of Materials Research*, 1994, 9(3):731-738.
- [22] 冯军宗. 炭气凝胶及其隔热复合材料的制备与性能研究[D]. 长沙: 国防科学技术大学, 2012.
FENG J Z. Preparation and characterization of carbon aerogel and composite for thermal insulation[D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2012.
- [23] 张震. 自牺牲盐模板法辅助溶剂热法制备炭气凝胶及其隔热性能研究[D]. 长沙: 国防科技大学, 2018.
ZHANG Z. Preparation and thermal insulation characterization of carbon aerogel through self-sacrificial salt templating routine and solvothermal method[D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2018.
- [24] BOCK V, NILSSON O, BLUMM J, et al. Thermal properties of carbon aerogels[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1995, 185(3):233-239.
- [25] 冯坚, 冯军宗, 姜勇刚, 等. 碳气凝胶的传热规律及其在防隔热中的应用[J]. *宇航材料工艺*, 2012, 42(2):1-6.
FENG J, FENG J Z, JIANG Y G, et al. Thermal transport in carbon aerogels and their applications in thermal protection system[J]. *Aerospace Materials and Technology*, 2012, 42(2):1-6.
- [26] HEMBERGER F, WEIS S, REICHENAUER G, et al. Thermal transport properties of functionally graded carbon aerogels[J]. *International Journal of Thermophysics*, 2009, 30(4):1357-1371.
- [27] BI C, TANG G H. Effective thermal conductivity of the solid backbone of aerogel[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2013, 64:452-456.
- [28] 郭江峰, 赵越, 唐桂华. 气凝胶复合材料中遮光剂及纤维的掺杂方法[J]. *科学通报*, 2017, 62(21):2442-2450.
GUO J F, ZHAO Y, TANG G H. Doping method for opacifier and fiber in aerogel composites[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2017, 62(21):2442-2450.
- [29] TANG G H, BI C, ZHAO Y, et al. Thermal transport in nanoporous insulation of aerogel: factors, models and outlook[J]. *Energy*, 2015, 90:701-721.
- [30] 唐桂华, 卢银彬, 毕成, 等. 气体稀薄及扩散效应对气凝胶隔热材料传热的影响研究[J]. *中国科技论文在线精品论文*, 2018, 11(14):1468-1475.
TANG G H, LU Y B, BI C, et al. Effects of gas rarefaction and diffusion effect on transient heat transfer of aerogel insulation material[J]. *Highlights of Sciencepaper Online*, 2018, 11(14):

- 1468-1475.
- [31] ARAMBAKAM R, VAHEDI TAFRESHI H, POURDEYHIMI B. A simple simulation method for designing fibrous insulation materials[J]. *Materials & Design*, 2013, 44:99-106.
- [32] GUO J F, TANG G H, FENG J, et al. Non-silica fiber and enabled stratified fiber doping for high temperature aerogel insulation[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2020, 160:120194.
- [33] 王兵. 超细碳纤维制备及其隔热性能研究[D]. 长沙:国防科学技术大学, 2011.
- WANG B. Research on the fabrication of ultrafine carbon fibers and its thermal properties[D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2011.
- [34] HRUBESH L W. Lightweight, high strength carbon aerogel composites and method of fabrication: US2003/0134916A1 [P]. 2003-07-17.
- [35] BROWN S C, CAIN A W, THOMPSON R L. Method for the manufacturing of a composite: US9199394B2 [P]. 2015-12-01.
- [36] 苏茹月. 碳泡沫增强碳气凝胶结构调控及热防护性能研究[D]. 北京:军事科学院, 2021.
- SU R Y. Microstructure regulation and thermal protection performance of carbon foam-reinforced carbon aerogel composites[D]. Beijing: Academy of Military Sciences, 2021.
- [37] 郑梓璇. 聚酰亚胺基炭气凝胶复合材料结构调控及其隔热性能研究[D]. 北京:军事科学院, 2022.
- ZHENG Z X. Research on structural regulation and thermal insulation performance of polyimide-based carbon aerogel composites[D]. Beijing: Academy of Military Sciences, 2022.
- [38] DRACH V, WIENER M, REICHENAUER G, et al. Determination of the anisotropic thermal conductivity of a carbon aerogel-fiber composite by a non-contact thermographic technique[J]. *International Journal of Thermophysics*, 2007, 28(5):1542-1562.
- [39] YE C, ZHANG R, AN Z, et al. A machinable carbon aerogel composite with a low thermal conductivity and enhanced mechanical properties[J]. *Advances in Applied Ceramics*, 2018, 117(8):468-475.
- [40] YE C, AN Z, ZHANG R. Super-elastic carbon-bonded carbon fibre composites impregnated with carbon aerogel for high-temperature thermal insulation[J]. *Advances in Applied Ceramics*, 2019, 118(5):292-299.
- [41] 刘斌, 邹军锋, 詹万初, 等. 一种纤维复合炭气凝胶材料及其制备方法: CN101698591B[P]. 2010-04-28.
- LIU B, ZOU J F, ZHAN W C, et al. A fiber reinforced carbon aerogel composite and its preparation method: CN101698591B [P]. 2010-04-28.
- [42] 李隆隆. 炭气凝胶隔热复合材料性能优化与服役环境下氧化行为研究[D]. 长沙:国防科技大学, 2020.
- LI L L. Optimization of properties and oxidation behavior in service environment of carbon aerogel thermal insulation composite[D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2020.
- [43] GUO P, LI J, PANG S, et al. Ultralight carbon fiber felt reinforced monolithic carbon aerogel composites with excellent thermal insulation performance[J]. *Carbon*, 2021, 183:525-529.
- [44] LI J, GUO P, HU C, et al. Fabrication of large aerogel-like carbon/carbon composites with excellent load-bearing capacity and thermal-insulating performance at 1800 °C [J]. *ACS Nano*, 2022, 16(4):6565-6577.
- [45] SUN W, DU A, GAO G, et al. Graphene-templated carbon aerogels combining with ultra-high electrical conductivity and ultra-low thermal conductivity[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2017, 253:71-79.
- [46] LIU H, WANG P, ZHANG B, et al. Morphology controlled carbon aerogel with enhanced thermal insulation and mechanical properties: a simple route for the regulated synthesis[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2021, 564:120828.
- [47] WU K, ZHOU Q, CAO J, et al. Ultrahigh-strength carbon aerogels for high temperature thermal insulation[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 609:667-675.
- [48] LV Y, HE F, DING R, et al. Design of the thermal restructured carbon-inorganic composite aerogel for efficient thermal protection of aero-engines[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(33):38185-38195.
- [49] 冯军宗, 吕亚楠, 姜勇刚, 等. 裂解 SiOC 陶瓷内涂层改善炭气凝胶复合材料抗氧化性能研究(英文)[J]. *稀有金属材料与工程*, 2016, 45(增刊1):274-277.
- FENG J Z, LU Y N, JIANG Y G, et al. Oxidation resistance improvement of carbon aerogel composites by pyrolyzed SiOC ceramic inner coating(English)[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2016, 45(Suppl1):274-277.
- [50] 李夏菲. 防隔热一体化 C/C-SiC 多孔陶瓷复合材料的制备与性能研究[D]. 长沙:国防科技大学, 2019.
- LI X F. Preparation and properties of porous c/c-sico ceramic composite for thermal protection and insulation[D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2019.
- [51] SERAJI M M, AREFAZAR A. Thermal ablation-insulation performance, microstructural, and mechanical properties of carbon aerogel based lightweight heat shielding composites[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2021, 61(5):1338-1352.
- [52] YAN M, HU C, LI J, et al. An unusual carbon-ceramic composite with gradients in composition and porosity delivering outstanding thermal protection performance up to 1900 °C [J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(36):2204133.
- [53] HUANG X, YAN M, LU H, et al. A novel method to synthesize high-strength elastic gel and carbonized aerogel[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 580:152240.
- [54] ZHANG Z, ZHAO S, CHEN G, et al. Influence of acid-base catalysis on the textural and thermal properties of carbon aerogel monoliths[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2020, 296:109997.
- [55] GAN Z, ZHAO S, ZHANG Z, et al. Hierarchically porous and high-strength carbon aerogel-based composite for solar-driven in-

- terfacial evaporation[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2023, 107(2): 388-400.
- [56] YANG Z, LI J, XU X, et al. Synthesis of monolithic carbon aerogels with high mechanical strength *via* ambient pressure drying without solvent exchange [J]. Journal of Materials Science and Technology, 2020, 50:66-74.
- [57] 叶长收. 高韧性碳气凝胶复合材料及其点阵结构的设计与表征[D]. 北京: 北京交通大学, 2021.
- YE C S. Design and characterization of high-toughness carbon aerogel composites and lattice structure [D]. Beijing: Beijing Jiaotong University, 2021.
- [58] 张海明. 基于熔盐法制备炭气凝胶及其隔热复合材料的研究[D]. 长沙: 国防科技大学, 2019.
- ZHANG H M. Preparation of carbon aerogel and thermal insulation composite materials by molten salt method [D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2019.
- [59] GUO K, HU Z, SONG H, et al. Low-density graphene/carbon composite aerogels prepared at ambient pressure with high mechanical strength and low thermal conductivity [J]. RSC Advances, 2014, 5(7):5197-5204.
- [60] 王志壮. 常压干燥法制备碳纤维增强炭气凝胶复合材料[D]. 北京: 北京化工大学, 2017.
- WANG Z Z. Atmospheric pressure drying preparation of carbon aerogel composites reinforced with carbon fibers [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2017.
- [61] SCHIFFRES S N, KIM K H, HU L, et al. Gas diffusion, energy transport, and thermal accommodation in single-walled carbon nanotube aerogels [J]. Advanced Functional Materials, 2012, 22(24):5251-5258.
- [62] CHEN Y W, ZHAN H, WANG J N. A direct foaming approach for carbon nanotube aerogels with ultra-low thermal conductivity and high mechanical stability [J]. Nanoscale, 2021, 13(27):11878-11886.
- [63] ZHAN H, WU K, HU Y, et al. Biomimetic carbon tube aerogel enables super-elasticity and thermal insulation [J]. Chem, 2019, 5(7):1871-1882.
- [64] TANG G, JIANG Z, LI X, et al. Three dimensional graphene aerogels and their electrically conductive composites [J]. Carbon, 2014, 77:592-599.
- [65] LEI Z, YAN Y, FENG J, et al. Enhanced power factor within graphene hybridized carbon aerogels [J]. RSC Advances, 2015, 5(33):25650-25656.
- [66] XIE Y, XU S, XU Z, et al. Interface-mediated extremely low thermal conductivity of graphene aerogel [J]. Carbon, 2016, 98:381-390.
- [67] CHENG Y, ZHOU S, HU P, et al. Enhanced mechanical, thermal, and electric properties of graphene aerogels *via* supercritical ethanol drying and high-temperature thermal reduction [J]. Scientific Reports, 2017, 7(1):1439.
- [68] 岳晨午. N杂化石墨烯气凝胶隔热材料制备、结构及性能研究[D]. 长沙: 国防科技大学, 2017.
- YUE C W. Preparation, structure and performance of nitrogen-doped graphene aerogel for thermal insulation [D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2017.
- [69] 杨俊文. 石墨烯气凝胶的制备及隔热性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2018.
- YANG J W. Preparation of graphene aerogel and research of its thermal insulation property [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2018.
- [70] JIANG X, ZHAO Z, ZHOU S, et al. Anisotropic and lightweight carbon/graphene composite aerogels for efficient thermal insulation and electromagnetic interference shielding [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14(40):45844-45852.
- [71] OH M J, LEE J H, YOO P J. Graphene-based ultralight compartmentalized isotropic foams with an extremely low thermal conductivity of $5.75 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ [J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31(5):2007392.
- [72] 李隆隆, 李良军, 冯军宗, 等. 炭气凝胶力学性能增强方法研究进展 [J]. 材料导报, 2021, 35(19):19041-19048.
- LI L L, LI L J, FENG J Z, et al. Methods of enhancing the mechanical properties of carbon aerogels: a review [J]. Materials Reports, 2021, 35(19):19041-19048.
- [73] ZHENG Z, LIANG G, LI L, et al. Carbon foam-reinforced polyimide-based carbon aerogel composites prepared *via* co-carbonization as insulation material [J]. Gels, 2022, 8(5):308.
- [74] FENG J, ZHANG C, FENG J. Carbon fiber reinforced carbon aerogel composites for thermal insulation prepared by soft reinforcement [J]. Materials Letters, 2012, 67(1):266-268.
- [75] FENG J, ZHANG C, FENG J, et al. Carbon aerogel composites prepared by ambient drying and using oxidized polyacrylonitrile fibers as reinforcements [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2011, 3(12):4796-4803.
- [76] LI L, FENG J, LIU F, et al. Mechanical and thermal insulation properties of carbon fibre-reinforced carbon aerogel composites [J]. Advances in Applied Ceramics, 2022:121(518):222-230.
- [77] GUO K, SONG H, CHEN X, et al. Graphene oxide as an anti-shrinkage additive for resorcinol-formaldehyde composite aerogels [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2014, 16(23):11603-11608.
- [78] HU L, HE R, LEI H, et al. Carbon aerogel for insulation applications: a review [J]. International Journal of Thermophysics, 2019, 40(4):1-25.
- [79] LI X, FENG J, JIANG Y, et al. Anti-oxidation performance of carbon aerogel composites with SiCO ceramic inner coating [J]. Ceramics International, 2019, 45(8):9704-9711.
- [80] WU D, FU R. Requirements of organic gels for a successful ambient pressure drying preparation of carbon aerogels [J]. Journal of Porous Materials, 2008, 15(1):29-34.
- [81] 贾献峰, 陈伟, 马成, 等. 常压干燥制备酚醛树脂基炭气凝胶研究进展 [J]. 化学通报, 2021, 84(3):194-203.
- JIA X F, CHEN W, MA C, et al. Research progress in the preparation of phenolic resin based carbon aerogels *via* ambient

- pressure drying[J]. Chemistry Bulletin, 2021, 84(3):194-203.
- [82] ZHANG H, FENG J, LI L, et al. Preparation of a carbon fibre-reinforced carbon aerogel and its application as a high-temperature thermal insulator[J]. RSC Advances, 2022, 12(22):13783-13791.
- [83] BALANDIN A A, GHOSH S, BAO W, et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene [J]. Nano Letters, 2008, 8(3):902-907.
- [84] PRASHER R S, HU X J, CHALOPIN Y, et al. Turning carbon nanotubes from exceptional heat conductors into insulators [J]. Physical Review Letters, 2009, 102(10):105901.
- [85] FAN Z, MARCONNET A, NGUYEN S T, et al. Effects of heat treatment on the thermal properties of highly nanoporous graphene aerogels using the infrared microscopy technique[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2014, 76:122-127.
- [86] FAN Z, TNG D Z Y, LIM C X T, et al. Thermal and electrical properties of graphene/carbon nanotube aerogels [J]. Colloids and Surfaces A, 2014, 445:48-53.
- [87] YUE C, FENG J, FENG J, et al. Low-thermal-conductivity nitrogen-doped graphene aerogels for thermal insulation[J]. RSC Advances, 2016, 6(12):9396-9401.
-
- 基金项目:**湖南省重点研究计划项目(2022GK2027)
- 收稿日期:**2023-02-28;**修订日期:**2024-03-13
- 通讯作者:**冯坚(1969—),男,研究员,博士,主要从事纳米孔气凝胶高效隔热材料的制备与应用技术研究,联系地址:湖南省长沙市开福区德雅路109号空天科学学院新型陶瓷纤维及其复合材料重点实验室(410073),E-mail:fengj@nudt.edu.cn
- (本文责编:张宝玲)