

炭气凝胶的溶胶-凝胶合成工艺及其相关结构研究进展

门 静, 冯军宗, 姜勇刚, 李良军, 胡艺洁, 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)

摘 要: 具有耐高温和低热导率特性的炭气凝胶是惰性气氛下的理想高温隔热材料。炭气凝胶优异的隔热性能与其特殊的纳米孔隙和骨架结构密不可分, 因此, 实现纳米结构的可控制备是进一步优化炭气凝胶隔热性能并拓展其实际应用的关键。本文首先基于气凝胶热传导理论讨论了气凝胶结构与隔热性能的关系, 而后综述了炭气凝胶隔热材料的溶胶-凝胶制备工艺对其结构影响的研究进展, 最后, 对炭气凝胶隔热材料的制备工艺研究方向进行了展望。

关键词: 炭气凝胶; 隔热材料; 溶胶-凝胶法

中图分类号: TQ427.26 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)08-2709-13

网络出版时间: 2024-05-17



不断发展地高速航天飞行器对轻量化的耐超高温、高效隔热材料提出了迫切需求。炭气凝胶不仅具有低密度、高比表面积、高孔隙率、低热导率, 还兼具耐超高温(惰性气氛)和高红外比消光系数等优异特性, 使其在作为耐超高温的高性能隔热材料应用于新型高速飞行器的超高温热防护部位具有显著优势^[1-2]。

纳米多孔炭气凝胶隔热材料一般先采用碱催化溶胶-凝胶工艺得到有机气凝胶, 而后高温炭化制备^[3](见图 1a)。在这种碱性催化剂的作用下, 有机低聚物通常形成球形纳米颗粒, 并相互交联形成“珍珠链”状的纳米网络结构(见图 1b), 从而使气凝胶具有良好的隔热性能。目前中国内外对炭气凝胶隔热材料已有一定研究, 但多侧重于力学、抗氧化和耐烧蚀性能提高, 制备工艺简化及低成本制备, 以及超轻超弹特性方面, 关于如何进一步优化炭气凝胶隔热材料的高温隔热性能的研究较少。笔者结合本课题组研究重点, 首先基于气凝胶热传导理论介绍了炭气凝胶热导率及其与结构的关系, 而后综述了炭气凝胶隔热材料的溶胶-凝胶制备工艺对其结构影响的研究进展, 并对炭气凝胶隔热材料的制备

工艺研究方向进行了展望。

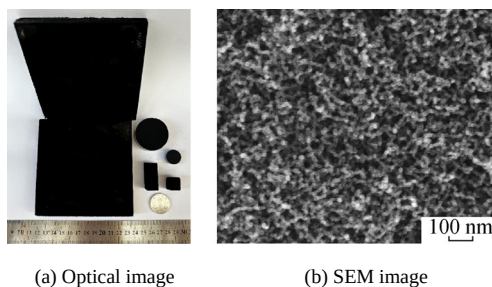


图 1 炭气凝胶的光学和 SEM 照片
Fig. 1 Optical and SEM images of carbon aerogels

1 炭气凝胶结构对隔热性能影响的研究进展

1.1 炭气凝胶的热导率

炭气凝胶的热导率在一定程度上代表了其隔热性能的好坏, 可以作为炭气凝胶隔热材料初步筛选的指标。一般来说, 材料热导率越低, 其隔热性能越好。基于气凝胶热传导理论, 炭气凝胶热导率主要包括固态热导率(λ_s)、气态热导率(λ_g)、辐射热导率(λ_r)和耦合热导率(λ_c) 4 个部分, 其传热方式及主要影响因素如表 1 所示。

收稿日期: 2024-01-31。 修订日期: 2024-02-28。

基金项目: 湖南省自然科学基金(2023JJ30632), 国家重点研发计划(2022YFC2204403), 湖南省重点研发计划(2022GK2027)。

第一作者: 门 静(1990—), 女, 博士研究生。

通信作者: 冯军宗(1983—), 男, 博士, 副研究员。

Received date: 2024-01-31. Revised date: 2024-02-28.

First author: MEN Jing (1990—), female, Doctoral candidate.

E-mail: menjing21@nudt.edu.cn

Correspondent author: FENG Junzong (1983—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: junzongfeng@nudt.edu.cn

表 1 炭气凝胶热导率组成及其影响因素

Table 1 Components of thermal conductivity of carbon aerogels and the affecting factors

Components	Heat transfer mechanism	Expression	Affecting factors
Solid thermal conductivity (λ_s)	Phonon heat conduction, electron heat conduction	$\lambda_s \approx \frac{1}{3} \rho C_v v l_p$	Density, phonon mean free path
Gas thermal conductivity (λ_g)	Gas molecule collision	$\lambda_g = \frac{\Pi \lambda_{g0}}{1 + 2\beta \frac{l_g}{D}}$	Pore size, porosity (density), environmental conditions
Radiative thermal conductivity (λ_r)	Photon heat conduction	$\lambda_r = \frac{16\sigma n^2 T^3}{3\rho e}$	Specific extinction coefficient, density, environmental conditions
Coupled thermal conductivity (λ_c)	Solid-gas Solid-radiation		$\lambda_s, \lambda_g, \lambda_r$

ρ is the density of aerogel. C_v is the specific heat capacity. v is the velocity of sound. l_p is the mean free path of the phonons. Π is the porosity, λ_{g0} is the thermal conductivity of the free gas. β is the constant of the interaction between gas molecule and wall. l_g is the mean free path of the gas molecules. D is the pore size of aerogel. σ is the Stefan-Boltzmann constant. n is the effective refractive index of the aerogel. T is temperature, and e is the specific extinction coefficient.

1.1.1 固态热导率及其影响因素 炭气凝胶的固态热导率是通过固体骨架颗粒传递的热量，主要包括声子导热(晶格热振动引起)和电子导热(固体中自由电子迁移)。其中电子导热主要跟材料的电导率有关，占比较小，一般可忽略，则气凝胶的固态热导率(λ_s)约等于声子热导率(λ_p)，可表示为式(1)^[4]：

$$\lambda_s \approx \lambda_p = \frac{1}{3} C_{vp} v_p l_p = \frac{1}{3} \rho C_v v l_p \quad (1)$$

式中： C_{vp} 是单位体积声子定容比热容，为材料比热容(C_v)与密度(ρ)乘积； v_p 是声子平均速度，对于固体材料，声子平均速度等于声速(v)； l_p 是声子平均自由程，主要受声子间散射，晶体边界对声子散射以及晶界、同位素、缺陷、杂质、电子等对声子散射影响^[5]，且与炭化温度有关^[4]。

Hrubesh 等^[6]认为气凝胶的固态热导率主要受其密度和声速的影响，则炭气凝胶的固态热导率又可以表示为式(2)：

$$\lambda_s = C \rho v' \quad (2)$$

式中： $C=2.1 \times 10^{-7}$ ； ρ 是气凝胶密度； v' 为炭气凝胶的纵向声速。一般来说，声速对低密度气凝胶的固态热导率有一定影响，而不同密度炭气凝胶的声速可由式(3)~式(4)计算得出^[6]：

$$v' \approx 10900 \left(\frac{\lambda_{s, \text{carbon}}}{\rho_{s, \text{carbon}}} v_{s, \text{carbon}} \right)^{0.5} \rho \quad (3)$$

$$0.02 < \rho < 0.10 \text{ g/cm}^3$$

$$v' \approx 1.37 v_{s, \text{carbon}} \left(\frac{\rho}{\rho_{s, \text{carbon}}} \right)^{0.88} \quad (4)$$

$$\rho \geq 0.10 \text{ g/cm}^3$$

式中： $\lambda_{s, \text{carbon}}$ 为固体炭的热导率，为 $4.18 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ； $\rho_{s, \text{carbon}}$ 是气凝胶骨架颗粒的密度，对固体炭 $\rho_{s, \text{carbon}} = 1.45 \text{ g/cm}^3$ ； $v_{s, \text{carbon}}$ 为固体炭的声速，为 4000 m/s 。

此外，也有研究认为在一定的炭化温度下，炭气凝胶固态热导率只与气凝胶的密度有关，其关系下式所示^[7-8]：

$$\lambda_s = C \rho^\alpha \quad (5)$$

式中： C 与颗粒相互关联度(接触面积)有关， C 和 α 均可由实验得到。

可以看出，炭气凝胶的固态热导率主要受密度、粒径、炭化温度影响，通过减小气凝胶粒径和密度能有效降低固态热导率。

1.1.2 气态热导率及其影响因素 气态热导率(λ_g)主要指孔隙内气体分子相互碰撞传递的热量，可用式(6)表示^[6, 9-10]：

$$\lambda_g(T, p_g) = \frac{\Pi \lambda_{g0}(T)}{1 + 2\beta K_n} = \frac{\left(1 - \frac{\rho}{\rho_{s, \text{carbon}}}\right) \lambda_{g0}(T)}{1 + 2\beta \frac{l_g}{D}} = \frac{\left(1 - \frac{\rho}{1.45}\right) \times 0.025}{1 + 4 \times \frac{l_g}{D} \times 10^{-7}} \quad (6)$$

式中： Π 为材料孔隙率，可用式(7)表示：

$$\Pi = 1 - \frac{\rho}{\rho_{s, \text{carbon}}} \quad (7)$$

式中： $\lambda_{g0}(T)$ 是理想气体在自由空间静止热导率，与气体种类、压力及温度有关，空气气氛下 $\lambda_{g0}(25^\circ\text{C}) = 0.025 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ^[11]； β 是气体分子与孔壁换热系数，空气气氛下 $\beta \approx 2$ ； K_n 是克努森系数，为给定温度和压力下气体平均分子自由程(l_g)与平均孔径(D)的比值，气体平均分子自由程与压力及温度有关^[12]，在室温空气气氛下约为 70 nm ^[13]，而气凝胶平均孔径理论上取决于其体积密度^[6]，即 $D \propto \rho^{-\gamma}$ 。一般来说， $1/2 \leq \gamma \leq 1$ ，并于与孔径分布的均匀程度有关，孔径分布最均匀则 $\gamma = 1/2$ ，孔径分布最不均匀则

$\gamma=1$ 。

因此,一定环境条件下,炭气凝胶的气态热导率主要受孔隙率、孔径及其分布影响。孔隙率越低、密度越大、孔径越小且分布越均匀,气态热导率就越低。

1.1.3 辐射热导率及其影响因素 辐射热导率是通过红外波长的光子传播的热量,低温下主要集中在 $>30\ \mu\text{m}$ 的区域;高温下,热损失主要在 $3\sim 5\ \mu\text{m}$ 的中红外区域。辐射热导率主要取决于炭气凝胶对红外辐射线的光学响应,受炭气凝胶对红外线辐射散射和吸收影响(吸收为主,散射相对较少^[4]),如式3所示^[14]:

$$\lambda_r = \frac{16\sigma n^2 T^3}{3\rho e} \quad (8)$$

式中: σ 是Stefan-Boltzmann常数, $5.67\times 10^{-8}\ \text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-4}$; n 是材料折射率; T 是热力学温度; ρ 是气凝胶密度; e 是比消光系数,表示介质阻挡辐射的能力,主要由材料本征性质决定,其中,炭材料的红外比消光系数可达 $1\ 000\ \text{m}^2/\text{kg}$ 以上^[7, 15-16]。微观结构也会影响比消光系数,通常骨架粒径与红外波长越接近,固体空间分布越均匀,比消光系数越大,阻挡辐射传热能力越强。

可以看出,在一定环境条件下,炭气凝胶的辐射热导率主要受材料密度和比消光系数影响,并与两者成反比。

1.1.4 耦合热导率及其影响因素 炭气凝胶颗粒比周围介质(气体)具有相对更高热导率,则热量会绕过热阻较大的颗粒间的点接触热阻,通过孔内气体或热辐射传热,这就是耦合热导率,如气体分子与固体骨架及增强体纤维碰撞传递的热量。耦合热导率则由前3个热导率共同控制,其中,固态热导率与气态热导率、辐射热导率差异越大、压力越高,耦合作用越大,耦合热导率越大^[12]。

1.2 炭气凝胶结构对热导率的影响

基于上述分析可以看出,在一定环境条件下,炭气凝胶的热导率主要与其结构(粒径、孔径及孔隙率等)及密度等性质密切相关。掌握其与热导率对应关系,进而指导炭气凝胶的制备工艺设计,是获得低热导炭气凝胶隔热材料的关键。

随密度增加,气态和辐射热导率减小,固态热导率增加,则炭气凝胶的热导率先减后增^[7, 17]。其中,在室温(或小于 $100\ ^\circ\text{C}$ 低温)环境下,低密度($0.052\ \text{g}/\text{cm}^3$)的小粒径炭气凝胶具有更低的热导率^[18];在高温环境下,当环境温度高于 $700\ ^\circ\text{C}$ 时,辐射热导率

占主导地位^[19],因此,用于高温隔热的炭气凝胶密度不能太小。研究表明,当密度小于 $0.15\ \text{g}/\text{cm}^3$ 时,炭气凝胶 $700\ ^\circ\text{C}$ 的热导率 $\leq 0.1\ \text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ^[20],而对于 $1\ 600\ ^\circ\text{C}$ 以上的超高温应用场景,炭气凝胶的适宜密度在 $0.10\sim 0.15\ \text{g}/\text{cm}^3$ ^[21]。孔径主要影响气态热导率,并与之成正比。理论计算认为,只要孔径小于2倍的气体平均分子自由程,即可有效降低气态热导率至理想气体在自由空间静止热导率的一半以下,使气态热导率得到明显抑制^[21];然而当孔径较小时,干燥收缩率与之成反比,小孔径材料的密度通常较大^[12],因此,气凝胶的孔径不能过小。粒径与孔径相互影响,通常粒径决定了孔径的下限,则粒径不能太大。此外,粒径也从尺寸和界面(颗粒接触面积)两方面影响着气凝胶的固态(骨架)热导率^[22-23],粒径越小,颗粒间接触面积越小,固态热导率越低。然而,粒径通常与气凝胶的颗粒接触面积和收缩率成反比,则粒径的选择要综合考虑气凝胶的密度和孔径,一般在十几至几十纳米范围内。

总的来说,为获得低热导率,炭气凝胶的孔径(至少小于气体分子平均自由程)和粒径应尽可能小并分布均匀,且密度不能过大(约为 $0.10\sim 0.15\ \text{g}/\text{cm}^3$,并结合材料力学强度要求)。炭气凝胶的结构主要由其制备工艺决定,下面从炭气凝胶隔热材料的制备工艺出发,介绍了其对气凝胶结构影响的研究进展。

2 炭气凝胶隔热材料制备工艺对结构影响

采用溶胶-凝胶法制备有机气凝胶是获得炭气凝胶的第一步,其原料包括反应物、溶剂和催化剂。反应物一般是酚和醛。常用的酚类主要有间苯二酚、间苯三酚、苯酚、三聚氰胺;醛类主要有甲醛和糠醛^[24-28]。此外,也有直接采用酚醛树脂和六次甲基四胺^[29]作为反应原料。这其中,“间苯二酚-甲醛(RF)”体系最常用,其制备炭气凝胶的工艺过程一般包括溶胶制备、凝胶老化、溶剂置换、干燥及炭化5个步骤,如图2所示。在溶胶-凝胶过程中,反应物在催化剂的作用下发生缩聚反应,形成有机聚合物水凝胶,而后干燥、炭化得到炭气凝胶。炭气凝胶结构取决于有机气凝胶的结构,而有机气凝胶的结构则主要受这些反应及其进行条件的影响。

2.1 反应物浓度对结构影响

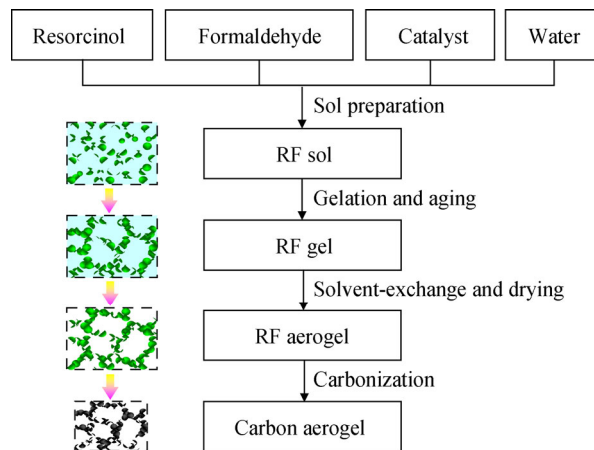
反应物浓度即可发展为凝胶结构的原料在溶胶-凝胶体系中的质量分数。本课题组^[30]研究认为

反应物浓度主要影响炭气凝胶收缩率及孔径, 对粒径影响不明显, 其关系如图 3 所示。当反应物浓度较高时, 单位体积内活性位点多, 凝胶化时间缩短, 平均孔径减小, 孔体积增加^[31–33], 但较小孔径会导致较大的毛细管张力, 进而增加炭化收缩率, 导致炭气凝胶密度增大。此外, 反应物浓度与气凝胶的比表面积无明显关联^[32, 34], 但与炭气凝胶比表面积成反比^[21], 分析认为是炭化后骨架颗粒内产生的微孔所致。因此, 通过调整反应物浓度可以有效控制气凝胶的孔结构及密度, 但对其比表面积影响较小。

2.2 催化剂种类及浓度对结构的影响

2.2.1 催化剂种类 溶胶-凝胶法制备有机气凝胶的催化剂主要分为酸、碱 2 大类, 以“间苯二酚-甲醛”体系为例, 不同种类催化剂下的反应机理如图 4 所示。酸性催化剂主要有 HCl、CH₃COOH、HNO₃ 等, 单纯采用酸性催化剂能够极大缩短凝胶时间, 但反应主要得到线性聚合物链, 凝胶纳米多孔网络的交联密度较低, 凝胶干燥收缩率大, 因此最终所得炭气凝胶的比表面积较碱催化炭气凝胶的

小很多, 且气凝胶的密度、粒径和孔径(甚至可达到微米级)较大, 此外, 在采用无机酸催化时, 由于凝胶化时间极短(在几分钟内), 还会出现局部凝胶和粒径不均匀的现象^[35–45], 因此不适用于制备低热导率的炭气凝胶隔热材料。



RF is resorcinol-formaldehyde.

图 2 溶胶-凝胶法制备炭气凝胶的工艺流程图

Fig. 2 Schematic diagram of the preparation of carbon aerogels by sol-gel method

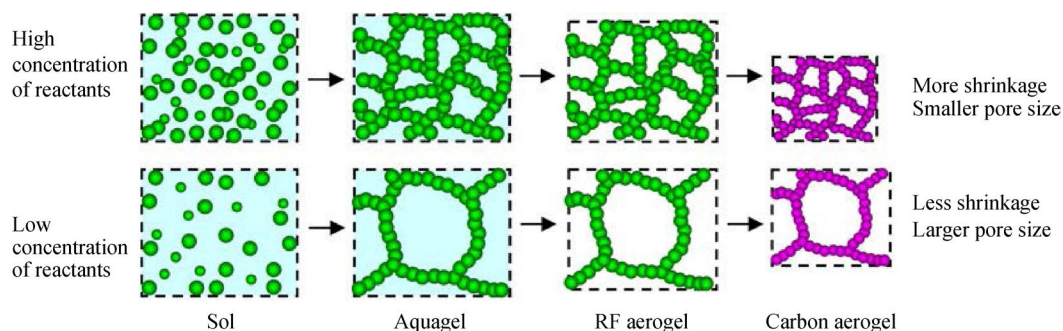
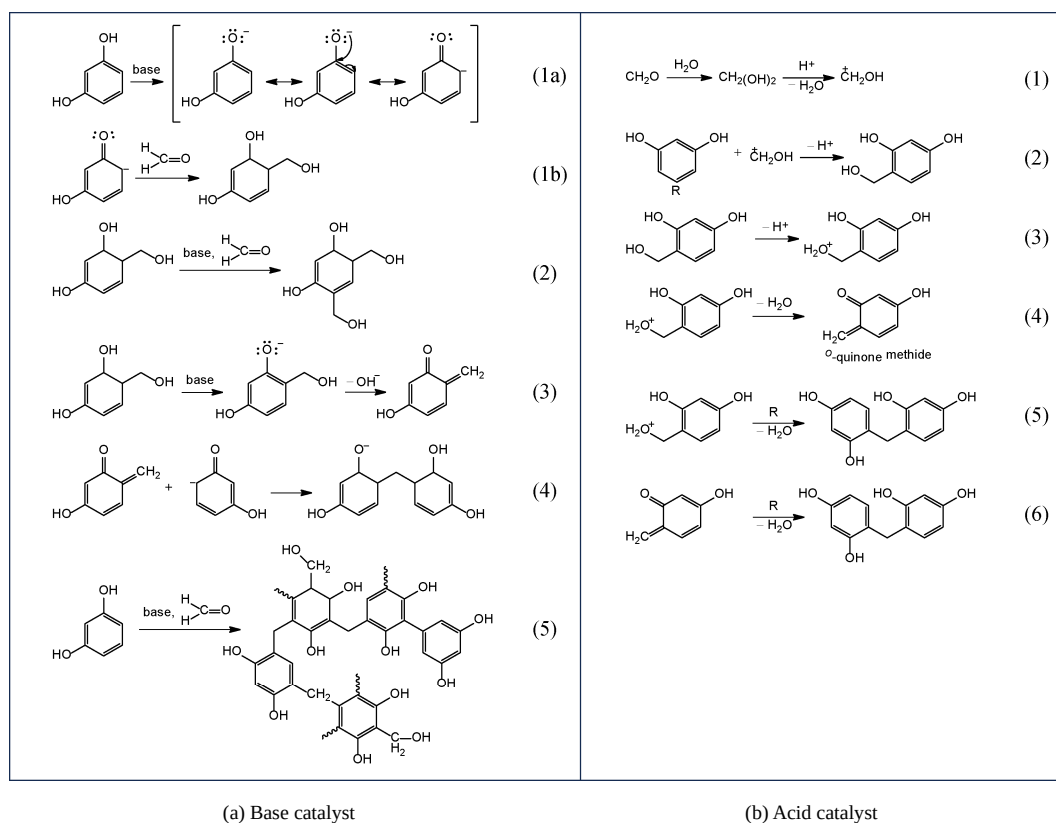


图 3 反应物浓度较高和较低时气凝胶的结构变化示意图^[30]

Fig. 3 Textural properties and their evolution of the samples with high and low concentrations of reactants

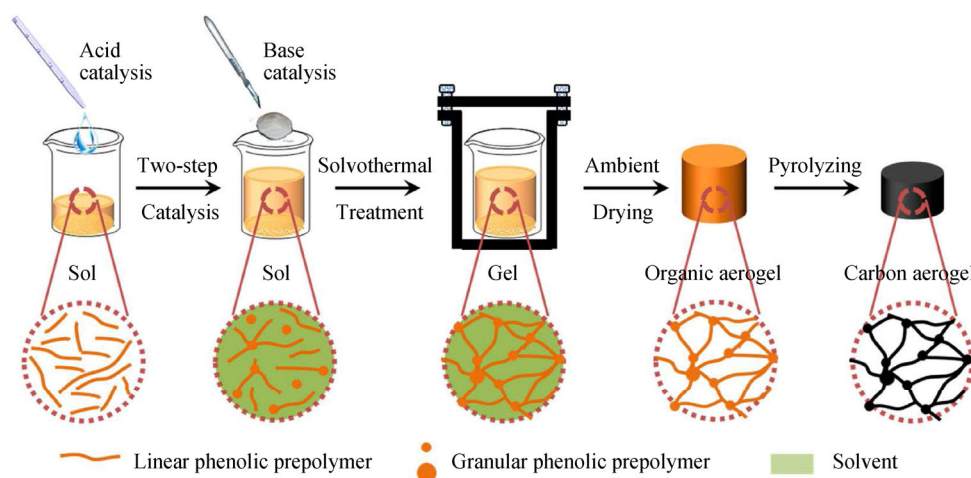
碱性催化剂主要有 Na₂CO₃, NaOH, NaHCO₃, K₂CO₃, KHCO₃, Ca(OH)₂, 六次甲基四胺等, 其中 Na₂CO₃ 最常用^[3]。碱性催化下通常可以得到具有较高交联密度的凝胶网络, 且不同类型的碱性催化剂制备得到的有机气凝胶结构较为相似^[25, 46–49], 均为纳米颗粒构成的“珍珠链”状三维网络结构。不过, 可以通过改变催化剂的种类及配比有效调控气凝胶的粒径分布和孔隙结构^[50]。李文翠^[51]以 Ca(OH)₂ 催化制备 RF 气凝胶, 凝胶速度加快, 纳米颗粒小而均匀(粒径 5~10 nm), 网络结构优于以 Na₂CO₃ 等催化剂制备的气凝胶。这是由于金属阳离子可参与反应, 形成了带正电荷的金属离子中间螯合物, 且随金属化合价增

加, 酚、醛的缩聚反应加快, 更有利于形成低聚物团簇, 凝胶时间缩短, 进而得到颗粒小而均匀的网络结构, 这与 Barrel^[52]的结论类似。Li 等^[53]也认为催化剂金属阳离子的高电荷和小离子半径可加速缩聚反应, 且在 Mg²⁺催化下气凝胶结构更粗糙, 粒径更大。不同于传统碱(土)金属催化剂, 有机碱性催化剂六次甲基四胺受热会分解为氨和醛, 前者呈碱性起催化作用使低聚物团簇不断生长, 后者起交联作用促进低聚物团簇相互交联形成刚性聚合物链, 从而提高凝胶网络的交联固化程度^[25], 因此, 所得有机凝胶易出现颗粒堆积, 介孔比表面积较小, 且粒径较大、颗粒之间一般具有较大接触面积, 但凝胶力学强度较高。

图 4 碱催化^[21]与酸催化^[40]RF 溶胶-凝胶的反应机理Fig. 4 Reaction mechanism of RF sol-gel with base and acid catalysts^[21, 40]

结合单独酸催化下凝胶网络交联密度低、收缩率大但强度高, 以及单独碱催化下交联密度高, 但“珍珠链”骨架强度低等特征, 有研究同时采用酸、碱 2 种催化剂。本课题组^[54](见图 5)及 Gan 等^[55]先在短时间内通过酸催化酚、醛有机单体得到线性酚醛低聚物, 而后再经碱催化交联聚合得到具有坚固枝状骨架的气凝胶。不同的, Wu 等^[56]先高温碱催化活性较低的苯酚-糠醛体系若干天, 而后再添加酸

性催化剂以提高溶胶的固化程度及凝胶强度, 从而克服单独碱催化下苯酚-糠醛体系不能凝胶的现象。类似的, 也有对碱催化得到的有机凝胶浸渍酸性溶液来提高凝胶网络交联密度, 从而在不破坏脆性凝胶宏观结构的基础上有效提高其力学强度^[24]。此外, 还有单独采用表面活性剂^[57]作为“催化剂”或者化学气凝胶沉积工艺^[58]来制备炭气凝胶, 但该方法较少用于气凝胶隔热材料的制备。

图 5 酸碱两步催化辅助溶剂热法制备炭气凝胶工艺流程示意图^[54]Fig. 5 Process flow diagram of preparing carbon aerogels through two-step acid/base catalysis^[54]

2.2.2 催化剂浓度 催化剂浓度对 RF 气凝胶的骨架与孔结构有重要影响。通常, 在传统碱(土)金属催化剂作用下, 高的催化剂浓度会得到较高 OH^-/H^+ , 促进羟基甲基衍生物生成, 导致稳定性较差的高支化团簇旋节分解^[59], 进而形成较小凝胶颗粒(3~5 nm)并紧密交联呈“纤维状”, 得到“聚合物状”凝胶; 反之, 低催化剂浓度下则易得到较大颗粒(16~200 nm)并相对疏松交联呈“珍珠链状”, 得到“胶体状”凝胶^[24]。“聚合物状”气凝胶具有粒径小、缩径比(颗粒接触处的颈径与颗粒直径的比值)大、比表面积高、强度高、干燥收缩率大、密度大等特点; “胶体状”气凝胶则与之相反。不过, 有研究认为这 2 种气凝胶的结构性质无明显区别, 且在两者之间存在着较宽的过渡区域^[60]。

本课题组^[30]研究表明随催化剂浓度增加, 反应中心增多, 凝胶粒径和孔径减小, 而较小孔径

导致的较大毛细管张力会增大炭化收缩率, 从而增大密度, 其关系如图 6 所示。因此, 高催化剂浓度下得到的气凝胶一般具有较小粒径和孔径及较大的密度。小粒径的气凝胶通常具有较大比表面积, 但小粒径会导致较大的炭化收缩率且小粒径更易在炭化过程中熔融, 进而减小比表面积, 因此, 气凝胶的比表面积由其粒径和收缩率共同决定, 并随催化剂浓度增加呈现出先增加后减小的变化趋势^[3, 33, 61]。气凝胶的孔径分布曲线则随催化剂浓度增加由多重峰逐渐变为单一的中孔峰, 且孔径分布曲线的峰值和介孔体积随之不断减小^[32]。一般来说, 具有单峰孔径分布的 RF 气凝胶炭化后介孔体积会下降, 而具有多重峰孔径分布的 RF 气凝胶炭化后介孔体积会增加, 即低催化剂浓度下炭气凝胶的介孔体积要大于其对应的有机气凝胶^[3, 33]。

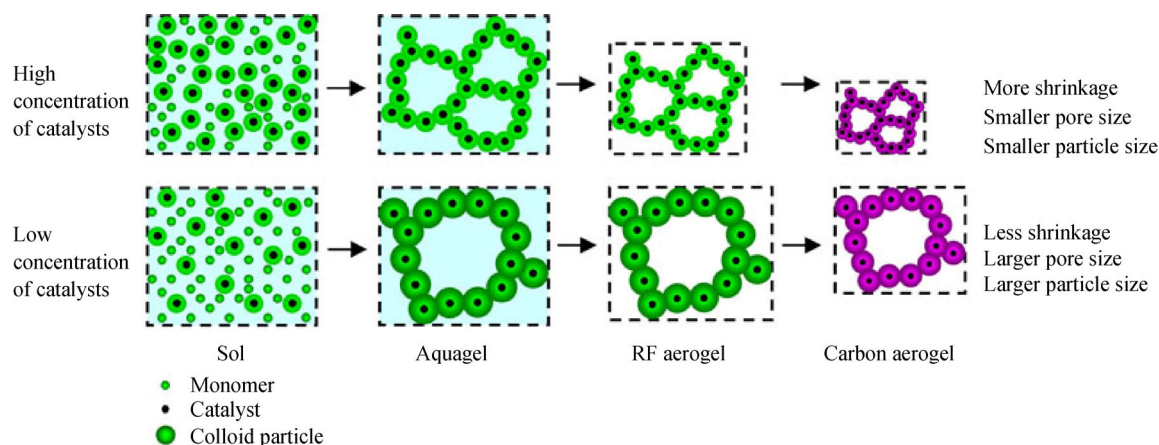


图 6 催化剂浓度较高和较低时气凝胶的结构变化示意图^[30]

Fig. 6 Textural properties and their evolution of the samples with high and low concentrations of catalyst^[30]

在有机碱性催化剂六次甲基四胺的作用下, 凝胶粒径随催化剂浓度增加先减小后增大^[25, 48, 62]。分析认为, 由于六次甲基四胺具有催化和交联的双重作用, 当其浓度较低时, 主要起催化作用, 则随催化剂浓度增加, 气凝胶粒径和孔径减小, 收速率增大, 密度增加; 而当六次甲基四胺浓度较高时, 其交联作用增强, 低聚物团簇不断交联甚至出现团聚^[63], 则随催化剂浓度增加, 凝胶粒径和孔径增大, 密度减小, 大孔体积增加, 介孔体积减小。

基于上述研究进展可知, 要制备具有高比表面积、低密度、丰富介孔的炭气凝胶隔热材料, 一般选择碱性催化剂且催化剂浓度不应过低。此外, 只有在低催化剂浓度下, 炭气凝胶的比表面积和介孔体积才会大于其相应的有机气凝胶。

2.3 凝胶老化温度与时间对结构的影响

在溶胶-凝胶过程中, 随反应时间延长, 溶胶粘度不断上升, 将反应容器倾斜 45° , 溶胶可依靠自身黏度保持不流动, 则表示凝胶网络结构已基本形成, 所对应的时间即为凝胶化时间^[50]。但此时聚合反应仍未完成, 老化即使使聚合反应充分进行, 以防止在随后的溶剂置换阶段凝胶发生体积膨胀。

在反应物、催化剂浓度一定时, 提高凝胶反应温度可增强凝胶的结构完整性, 减少凝胶化时间及凝胶的干燥收缩率, 从而降低气凝胶的密度^[39]; 但较高的温度会造成较大反应速率, 进而产生气泡并在凝胶表面残留孔洞, 因此水溶剂下的凝胶温度一般为 $50\sim 85^\circ\text{C}$ ^[46]。一般来说, 凝胶的颗粒尺寸主要受催化剂浓度的影响, 凝胶(温度)工艺对其介孔结

构影响不大^[47]。但在高反应物(0.3 g/cm^3)和极低的催化剂(反应物与催化剂的摩尔比为 $1\ 000\sim 1\ 500$)浓度以及低的凝胶温度下, 改变凝胶时间, 可得到具有宽粒径范围的炭气凝胶, 且随凝胶时间延长, 其粒径和孔径可分别增至 $2 \mu\text{m}$ 和 $7 \mu\text{m}$, 而比表面积则以微孔为主并不断减小^[64]。分析认为, 大颗粒的形成可能归因于低反应活性点(低催化剂浓度)下小颗粒的优先溶解及其在充足的反应空间(高稀释)下的持续生长。因此, 介孔气凝胶的制备需适当控制凝胶化时间。太短, 不利于保障凝胶结构的稳定和完整; 太长, 则会因延长制备周期而提高生产成本, 甚至减小介孔体积^[65]。

2.4 干燥工艺对结构的影响

干燥即将有机湿凝胶采取一定措施进行干燥, 从而得到有机气凝胶的过程。湿凝胶由于粒径小、孔隙率高、密度低, 其内部会存在一定的纳米颗粒表面能、颗粒与液面的作用力、毛细张力及渗透张力等, 直接采取常规的蒸发干燥会造成较大收缩, 导致凝胶的纳米骨架结构塌陷, 对其微观结构造成不可逆的破坏。因此, 选择合适的干燥工艺是保障气凝胶结构与性能的关键环节之一。目前, 制备气凝胶主要有超临界干燥、常压干燥及冷冻干燥 3 种干燥方式, 如图 7 所示。

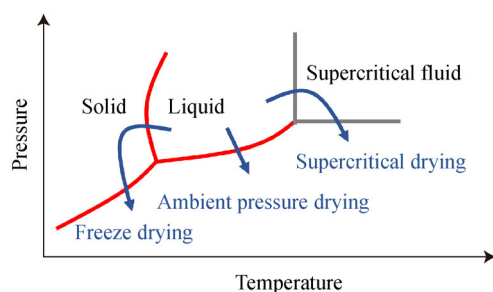


图 7 3 种典型干燥方式干燥过程中的液相去除示意图

Fig. 7 Schematic diagram of liquid phase removal during drying in three typical drying methods

超临界干燥是指通过控制压力和温度, 使液相变为超临界流体, 进而完成液相到气相的超临界转变的干燥方式。其利用了超临界态下气-液界面消失从而使毛细管张力消失的原理将凝胶孔洞中的液体排出, 整个过程中溶剂无明显表面张力, 能够很好地维持凝胶骨架不发生结构坍塌和明显的体积收缩^[24], 最终得到高孔隙率、低密度、高比表面积的完整气凝胶块体, 超临界干燥也是目前制备气凝胶隔热材料最常用的干燥方法。超临界干燥的温度和压力取决于干燥介质, 一般来说, 温度高于干燥介质的临

界温度 $5\sim 10\text{ }^{\circ}\text{C}$, 干燥压力高于临界压力几个 MPa, 且干燥压力越高, 开裂机会越少^[65]。也有研究认为一直保持高温高压对气凝胶的密度影响较大, 采用先低温低压后高温高压的方式可得到最小收缩率的气凝胶^[66]。有机气凝胶超临界干燥的介质一般为二氧化碳, 此外还有丙酮、异丙醇^[39]等。不同干燥介质得到的有机气凝胶结构相似, 但密度、收缩率和比表面积存在差异。Amaral-Labat 等^[67]研究认为丙酮和二氧化碳介质下 RF 气凝胶的收缩率和体积密度均正比于降压速率, 且丙酮下密度更小。此外, 二氧化碳介质更有利于得到高比表面积和微孔体积, 但降压速率对两者影响较小; 丙酮介质下两者对降压速率非常敏感, 且速率越高, 微孔体积越小, 介孔体积越大。不同的, Liang 等^[68]却认为相较于二氧化碳介质, 丙酮介质下得到的 RF 气凝胶具有更大的收缩率和密度。

常压干燥是指湿凝胶内的液相随温度升高直接变为气相的干燥方式。该工艺简单、经济且有利于大规模生产应用, 但需要气凝胶具有足够的网络结构强度(粗壮的颗粒骨架)、低表面张力、较大颗粒与孔径以减少常压干燥过程中气凝胶的孔结构坍塌和收缩^[57, 69]。目前, 相较于超临界干燥, 常压干燥得到的气凝胶密度高、比表面积低、孔径及粒径大, 隔热性能仍存在一定的进步空间^[29, 70]。冷冻干燥是将湿凝胶内的液相直接低温冷冻为固体而后在低温低压下升华的干燥方式, 该工艺过程中无液相形成, 孔结构一般不会受到表面张力的影响, 因此, 相较于常压干燥, 气凝胶的骨架结构保持较为完整。然而, 高稀释比下生长的冰晶形成的巨大通道会阻碍低密度气凝胶的制备; 且较小孔隙的凝胶在整个干燥过程中不会保持冻结状态, 进而产生一定的表面张力, 导致体积收缩^[71]。因此, 所得气凝胶的比表面积通常介于常压干燥与超临界干燥之间^[34], 且气凝胶的孔径分布较宽, 一般从几十纳米到几百微米^[72]。此外, 冷冻干燥常需使用密度变化较小的溶剂(如叔丁醇)对湿凝胶进行溶剂置换以避免传统水溶剂冷冻后体积膨胀对凝胶结构的破坏以及冰晶生长导致的大孔^[73-74]。

2.5 炭化工艺对结构的影响

炭化是指在惰性高温环境下, 有机气凝胶中水分和有机溶剂蒸发, 而后高分子团发生化学键断裂, 小分子团从碳链端以气体形式逸出形成三维多孔炭骨架结构的过程。有机气凝胶在炭化过程中通常伴随至少 20% 的收缩及 50% 的质量损失^[24], 因此需要合

理控制炭化温度、炭化时间和升温速率等工艺参数。

不同炭化工艺下炭气凝胶的结构和性能差异较大，其中，炭化时间、炭化温度和升温速率对炭气凝胶密度的影响程度不断增大，即一定条件下，提高炭化温度，降低升温速率有利于降低炭气凝胶密度^[51]。此外，炭化温度对炭气凝胶的孔结构，特别是微孔，也有显著影响。一般来说，气凝胶的比表面积和微孔比表面积随炭化温度升高先增后减，约在 1 000 °C 时取得最大值^[4, 75–76]；当温度继续升至 2 000 °C 时，微孔完全消失，而在温度高达 2 800 °C 时，虽然颗粒熔融，但 RF 基炭气凝胶仍存在 50% 的介孔，这也说明了炭气凝胶超高的耐温性^[77]。炭气凝胶密度则随炭化温度升高不断降低并在 2 000 °C 趋于平稳(微增)，值得注意的是，2 800 °C 时炭气凝胶的密度与“类玻璃碳(glass-like carbon)”的密度相当^[77]。相比之下，介孔或大孔比表面积及孔径分布

受炭化温度的影响较小^[24, 76]。因此，从炭气凝胶的结构性质及节能角度出发，炭气凝胶的炭化温度一般在 800~1 200 °C 之间。

2.6 其他因素对结构的影响

除了通过调控溶胶-凝胶制备的工艺参数来改变气凝胶的结构和密度以外，也可以通过添加表面活性剂来影响溶胶-凝胶反应，进而调控凝胶的结构性质。表面活性剂是制备多孔炭材料最常用和有效的方法之一，其主要基于胶束自组装原理及静电相互作用，通过在溶液中形成胶束并与反应前驱体发生反应。在气凝胶制备过程中引入表面活性剂，不仅可以调控凝胶孔径大小和骨架结构，还可以降低溶剂与凝胶颗粒间的表面张力，最大程度减少干燥过程中气凝胶孔结构坍塌，这也有助于实现炭气凝胶的常压干燥制备。不同类型的表面活性剂对气凝胶结构的影响存在一定差异，如表 2 所示。

表 2 随表面活性剂浓度增加气凝胶结构的变化规律

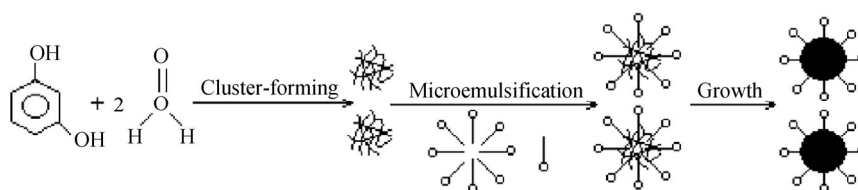
Table 2 Textural properties and their evolution of the samples with increasing concentration of surfactant

Surfactant type	Pore size	Specific surface area	Pore volume	Shrinkage	Density	Ref.
NS	Unchange	Unchange	Unchange			[78]
NS (NP30)	Decease	Unchange	Decease			[79]
CS (CTAB)	Decease	Unchange		Increase	Increase	[80]
CS (CTAB)	Decease	Increase first, then decrease	Increase first, then decrease			[79]
CS (CTAB)	Increase first, then decrease	Decease	Decease			[78]
CS (CTAB)	Increase	Decease				[81]
AS (SDS)	Increase	Decease	Increase			[78]
AS (NaDBS)	Increase	Decease	Decrease first, then increase	Increase first, then decrease	Increase first, then decrease	[82]
AS (NaDBS)	Decrease first, then increase	Increase first, then decrease	Decrease first, then increase	Increase first, then decrease	Increase first, then decrease	[82]

NS is the nonionic surfactant. CS is the cationic surfactant. AS is the anionic surfactant. NP30 is the polyethylene glycol nonylphenyl ether. CTAB is the hexadecyltrimethylammonium bromide. SDS is the sodium dodecyl sulfate, and NaDBS is the sodium dodecylbenzene sulfonate.

添加阳离子型表面活性剂更易得到介孔炭气凝胶，且浓度高时介孔尺寸分布更窄，而添加非离子型表面活性剂更易得到微孔丰富的炭气凝胶，且随添加量增大，气凝胶的平均孔径由介孔减小至微孔区域^[79]，颗粒表面由粗糙变为光滑且表面晶界变得不清晰^[83]。Wu 等^[80]进一步研究阳离子型表面活性剂认为，在凝胶化过程中，表面活性剂与疏水性增强的中间体相互作用，形成 RF 中间微乳液，分散了中间体，阻碍了其在微米范围内聚集，而后随着分散的中间体继续生长，最终碰撞聚集并交联成三

维纳米网络，如图 8 所示。且阳离子型表面活性剂浓度越高，分散的中间体越多，网络粒径越小，凝胶时间越短。类似的，Matos 等^[78]认为由于非离子型表面活性剂胶束无电场，不会影响 RF 的缩合反应及气凝胶的形貌及孔径分布；而离子型表面活性剂的胶束带电，会与间苯二酚阴离子间产生静电相互作用进而影响 RF 气凝胶的形貌。其中阳离子型表面活性剂下气凝胶的孔径多呈圆柱形，阴离子型表面活性剂下气凝胶一般具有不同形状和较大尺寸的介孔。

图8 RF聚合过程中微乳液形成示意图^[80]Fig. 8 Scheme of the formation of a microemulsion in the resorcinol-formaldehyde polymerization process^[80]

除了影响气凝胶的孔结构和粒径,不同表面活性剂下气凝胶的比表面积也呈现出不同的变化规律。其中,带正电荷的阳离子型表面活性剂与带负电荷的RF聚合物链能够相互作用形成“表面活性剂-RF”复合材料,因此更有利于气凝胶比表面积的增加^[84]。Bruno等^[81]研究发现阳离子型表面活性剂下气凝胶的孔径分布曲线呈单峰分布,且随表面活性剂浓度增加孔径分布向更大处转变,比表面积和微孔比表面积减小,但微孔数量不变。

可以看出,通过调整表面活性剂种类及浓度可以改变气凝胶孔径、比表面积、孔体积及粒径等,同时,对收缩率及密度也有一定影响。

综上所述,对溶胶-凝胶法制备的炭气凝胶而言,其结构及密度受到溶胶-凝胶过程中各个工艺参数的影响。主要包括反应物浓度、催化剂种类、催化剂浓度、凝胶-老化参数及炭化工艺等。其中,反应物浓度和催化剂对炭气凝胶结构的影响最显著,气凝胶粒径主要受催化剂浓度影响,两者成反比关系;密度主要受反应物浓度影响,并与之成正比;孔径分布和介孔体积则受两者共同影响。此外,通过引入表面活性剂可以进一步改善气凝胶的结构性质。

3 总结与展望

独特的纳米尺度孔隙和“珍珠链”状颗粒结构赋予了炭气凝胶优异的隔热性能,而炭材料自身的耐超高温(惰性气氛)及红外消光特性进一步奠定了炭气凝胶在耐超高温隔热材料领域的重要地位。本文在分析了气凝胶隔热性能与其结构关系的基础上,综述了溶胶-凝胶过程中各个工艺参数对气凝胶结构的影响。目前,通过工艺调控可以获得具有不同结构的炭气凝胶基体,而后通过工艺迭代制备得到炭气凝胶隔热材料,但是在许多基础问题的研究方面仍然面临很多挑战:

1) 在溶胶-凝胶工艺过程的研究分析方面,后续应拓展溶胶-凝胶化学反应过程、物质迁移过程的计算机模拟与预测;完善溶胶-凝胶过程中的物质迁移、化学结构变化、酸碱度变化等的表征手段,以

及溶胶-凝胶过程的形核、生长、老化过程等具体细节的观测途径;开展工艺参数对形核、生长及老化过程的影响规律研究,并探究相应的反应机制。

2) 在微观结构对隔热性能的影响规律研究方面,要加强和丰富微观结构(颗粒尺寸、接触面积、孔径大小、孔径分布、孔形状)的表征手段,开发微观结构三维重构与隔热性能的预测,从而完善微观结构对隔热性能(特别是高温隔热性能)的影响规律研究。

3) 在低导热气凝胶的实现方法研究方面,完善并建立工艺参数对微观结构(颗粒尺寸、接触面积、孔径大小、孔径分布、孔形状)的影响规律,从而实现低导热气凝胶的可控制备。

参考文献:

- [1] 冯坚,冯军宗,姜勇刚,等. 炭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 Jian, FENG Junzong, JIANG Yonggang, et al. Aerosp Mater Technol, 2012, 42(2): 1-6.
- [2] 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 Fengqi, WANG Lukai, MEN Jing, et al. Aerosp Mater Technol, 2022, 52(2): 26-47.
- [3] PEKALA R W. Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde[J]. J Mater Sci, 1989, 24(9): 3221-3227.
- [4] WIENER M, REICHENAUER G, HEMBERGER F, et al. Thermal conductivity of carbon aerogels as a function of pyrolysis temperature[J]. Int J Thermophys, 2006, 27(6): 1826-1843.
- [5] 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 Chenwu. Preparation, structure and Performance of Nitrogen-doped Graphene Aerogel for Thermal Insulation [D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2017.
- [6] HRUBESH L W, PEKALA R W. Thermal properties of organic and inorganic aerogels[J]. J Mater Res, 1994, 9(3): 731-738.
- [7] LU X P, NILSSON O, FRICKE J, et al. Thermal and electrical conductivity of monolithic carbon aerogels[J]. J Appl Phys, 1993, 73(2): 581-584.
- [8] LU X, CAPS R, FRICKE J, et al. Correlation between structure and thermal conductivity of organic aerogels[J]. J Non Cryst Solids, 1995, 188(3): 226-234.
- [9] REICHENAUER G, HEINEMANN U, EBERT H P. Relationship between pore size and the gas pressure dependence of the gaseous thermal conductivity[J]. Colloids Surf A Physicochem Eng Aspects, 2007, 300(1/2): 204-210.

- [10] WIENER M, REICHENAUER G, BRAXMEIER S, et al. Carbon aerogel-based high-temperature thermal insulation[J]. *Int J Thermophys*, 2009, 30(4): 1372–1385.
- [11] CHANG X Y, WU F, CHENG X T, et al. Multiscale interpenetrated/interconnected network design confers all-carbon aerogels with unprecedented thermomechanical properties for thermal insulation under extreme environments[J]. *Adv Mater*, 2024, 36(7): e2308519.
- [12] HEMBERGER F, WEIS S, REICHENAUER G, et al. Thermal transport properties of functionally graded carbon aerogels[J]. *Int J Thermophys*, 2009, 30(4): 1357–1371.
- [13] LU X, ARDUINI-SCHUSTER M C, KUHN J, et al. Thermal conductivity of monolithic organic aerogels[J]. *Science*, 1992, 255(5047): 971–972.
- [14] LEE O J, LEE K H, JIN YIM T, et al. Determination of mesopore size of aerogels from thermal conductivity measurements[J]. *J Non Cryst Solids*, 2002, 298(2–3): 287–292.
- [15] FENG J Z, ZHANG C R, FENG J, et al. Carbon aerogel composites prepared by ambient drying and using oxidized polyacrylonitrile fibers as reinforcements[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2011, 3(12): 4796–4803.
- [16] FENG J Z, ZHANG C R, FENG J. Carbon fiber reinforced carbon aerogel composites for thermal insulation prepared by soft reinforcement[J]. *Mater Lett*, 2012, 67(1): 266–268.
- [17] 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 Zhen. 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.
- [18] FENG J Z, FENG J, ZHANG C R. Thermal conductivity of low density carbon aerogels[J]. *J Porous Mater*, 2012, 19(5): 551–556.
- [19] 解维华, 张博明, 杜善义, 等. 高温绝热毡有效热导率的理论分析与实验研究[J]. *材料研究学报*, 2006, 20(6): 571–575.
- XIE Weihua, ZHANG Boming, DU Shanyi, et al. *Chin J Mater Res*, 2006, 20(6): 571–575.
- [20] BOCK V, NILSSON O, BLUMM J, et al. Thermal properties of carbon aerogels[J]. *J Non Cryst Solids*, 1995, 185(3): 233–239.
- [21] 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 Junzong. Preparation and characterization of carbon aerogel and composite for thermal insulation [D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2012.
- [22] BI C, TANG G H. Effective thermal conductivity of the solid backbone of aerogel[J]. *Int J Heat Mass Transf*, 2013, 64: 452–456.
- [23] TANG G H, BI C, ZHAO Y, et al. Thermal transport in nano-porous insulation of aerogel: Factors, models and outlook[J]. *Energy*, 2015, 90: 701–721.
- [24] AL-MUHTASEB S A, RITTER J A. Preparation and properties of resorcinol–formaldehyde organic and carbon gels[J]. *Adv Mater*, 2003, 15(2): 101–114.
- [25] WU D C, FU R W, ZHANG S T, et al. Preparation of low-density carbon aerogels by ambient pressure drying[J]. *Carbon*, 2004, 42(10): 2033–2039.
- [26] WU D C, FU R W, SUN Z Q, et al. Low-density organic and carbon aerogels from the sol–gel polymerization of phenol with formaldehyde[J]. *J Non Cryst Solids*, 2005, 351(10–11): 915–921.
- [27] PEKALA R W, ALVISO C T, LU X, et al. New organic aerogels based upon a phenolic-furfural reaction[J]. *J Non Cryst Solids*, 1995, 188(1/2): 34–40.
- [28] LONG D H, ZHANG J, YANG J H, et al. Chemical state of nitrogen in carbon aerogels issued from phenol–melamine–formaldehyde gels[J]. *Carbon*, 2008, 46(9): 1259–1262.
- [29] JIA X F, DAI B W, ZHU Z X, et al. Strong and machinable carbon aerogel monoliths with low thermal conductivity prepared *via* ambient pressure drying[J]. *Carbon*, 2016, 108: 551–560.
- [30] FENG J Z, FENG J, ZHANG C R. Shrinkage and pore structure in preparation of carbon aerogels[J]. *J Sol Gel Sci Technol*, 2011, 59(2): 371–380.
- [31] BOCK V, EMMERLING A, FRICKE J. Influence of monomer and catalyst concentration on RF and carbon aerogel structure[J]. *J Non Cryst Solids*, 1998, 225: 69–73.
- [32] TAMON H, ISHIZAKA H, ARAKI T, et al. Control of mesoporous structure of organic and carbon aerogels[J]. *Carbon*, 1998, 36(9): 1257–1262.
- [33] TAMON H, ISHIZAKA H, MIKAMI M, et al. Porous structure of organic and carbon aerogels synthesized by sol-gel polycondensation of resorcinol with formaldehyde[J]. *Carbon*, 1997, 35(6): 791–796.
- [34] YAMAMOTO T, NISHIMURA T, SUZUKI T, et al. Control of mesoporosity of carbon gels prepared by sol–gel polycondensation and freeze drying[J]. *J Non Cryst Solids*, 2001, 288(1–3): 46–55.
- [35] XU Y L, YAN M F, WANG S S, et al. Synthesis, characterization and electrochemical properties of carbon aerogels using different organic acids as polymerization catalysts[J]. *J Porous Mater*, 2017, 24(5): 1375–1381.
- [36] MERZBACHER C I, MEIER S R, PIERCE J R, et al. Carbon aerogels as broadband non-reflective materials[J]. *J Non Cryst Solids*, 2001, 285(1–3): 210–215.
- [37] REUß M, RATKE L. Subcritically dried RF-aerogels catalysed by hydrochloric acid[J]. *J Sol Gel Sci Technol*, 2008, 47(1): 74–80.
- [38] BARBIERI O, EHRBURGER-DOLLE F, RIEKER T P, et al. Small-angle X-ray scattering of a new series of organic aerogels[J]. *J Non Cryst Solids*, 2001, 285(1–3): 109–115.
- [39] FU R, ZHENG B, LIU J, et al. The fabrication and characterization of carbon aerogels by gelation and supercritical drying in isopropanol[J]. *Adv Funct Mater*, 2003, 13(7): 558–562.
- [40] MULIK S, SOTIRIOU-LEVENTIS C, LEVENTIS N. Time-efficient acid-catalyzed synthesis of Resorcinol–Formaldehyde aerogels[J]. *Chem Mater*, 2007, 19(25): 6138–6144.
- [41] MULIK S, SOTIRIOU-LEVENTIS C, LEVENTIS N. Macroporous electrically conducting carbon networks by pyrolysis of isocyanate-cross-linked resorcinol-formaldehyde aerogels[J]. *Chem Mater*, 2008, 20(22): 6985–6997.
- [42] HUANG X Y, YAN M, LU H L, et al. A novel method to synthesize high-strength elastic gel and carbonized aerogel[J]. *Appl Surf Sci*, 2022, 580: 152240.
- [43] FAIRÉN-JIMÉNEZ D, CARRASCO-MARÍN F, MORENO-CASTILLA C. Porosity and surface area of monolithic carbon aerogels prepared using alkaline carbonates and organic acids as polymerization catalysts[J]. *Carbon*, 2006, 44(11): 2301–2307.
- [44] BRANDT R, PETRICEVIC R, PRÖBSTLE H, et al. Acetic acid catalyzed carbon aerogels[J]. *J Porous Mater*, 2003, 10(3): 171–178.

- [45] BRANDT R, FRICKE J. Acetic-acid-catalyzed and subcritically dried carbon aerogels with a nanometer-sized structure and a wide density range[J]. *J Non Cryst Solids*, 2004, 350: 131–135.
- [46] 杨海霞. 炭气凝胶的制备及表征[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2010.
YANG Haixia. Preparation and characterization of carbon aerogels [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2010.
- [47] TAMON H, ISHIZAKA H. Influence of gelation temperature and catalysts on the mesoporous structure of resorcinol-formaldehyde aerogels[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2000, 223(2): 305–307.
- [48] 杨晓青, 冯军宗, 姜勇刚, 等. 溶胶配比对碳纤维增强炭气凝胶隔热复合材料力学性能的影响[J]. *复合材料学报*, 2016, 33(6): 1251–1258.
YANG Xiaoqing, FENG Junzong, JIANG Yonggang, et al. *Acta Mater Compos Sin*, 2016, 33(6): 1251–1258.
- [49] WU D C, FU R W, YU Z Q. Organic and carbon aerogels from the NaOH-catalyzed polycondensation of resorcinol-furfural and supercritical drying in ethanol[J]. *J Appl Polym Sci*, 2005, 96(4): 1429–1435.
- [50] HORIKAWA T, HAYASHI J, MUROYAMA K. Controllability of pore characteristics of resorcinol-formaldehyde carbon aerogel[J]. *Carbon*, 2004, 42(8–9): 1625–1633.
- [51] 李文翠. 新型纳米材料炭气凝胶的制备、表征及应用研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2002.
LI Wencui. Study on preparation, characterization and application of a new nano-material carbon aerogel [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2002.
- [52] BARRAL K. Low-density organic aerogels by double-catalysed synthesis[J]. *J Non Cryst Solids*, 1998, 225: 46–50.
- [53] LI W C, LU A H, SCHÜTH F. Preparation of monolithic carbon aerogels and investigation of their pore interconnectivity by a nanocasting pathway[J]. *Chem Mater*, 2005, 17(14): 3620–3626.
- [54] ZHANG Z, ZHAO S, CHEN G B, et al. Influence of acid-base catalysis on the textural and thermal properties of carbon aerogel monoliths[J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2020, 296: 109997.
- [55] GAN Z C, ZHAO S, ZHANG Z, et al. Hierarchically porous and high-strength carbon aerogel-based composite for solar-driven interfacial evaporation[J]. *J Sol Gel Sci Technol*, 2023, 107(2): 388–400.
- [56] WU D C, FU R W. Synthesis of organic and carbon aerogels from phenol-furfural by two-step polymerization[J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2006, 96(1–3): 115–120.
- [57] WU D C, FU R W. Requirements of organic gels for a successful ambient pressure drying preparation of carbon aerogels[J]. *J Porous Mater*, 2008, 15(1): 29–34.
- [58] ZHOU X P, WANG Y F, XIAO L J, et al. Preparing carbon black aerogel quickly by chemical vapor deposition[J]. *Compos Commun*, 2023, 37: 101460.
- [59] ALLAHBAKHS A, BAHRAMIAN A R. Self-assembled and pyrolyzed carbon aerogels: An overview of their preparation mechanisms, properties and applications[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(34): 14139–14158.
- [60] RUBEN G C, PEKALA R W, TILLOTSON T M, et al. Imaging aerogels at the molecular level[J]. *J Mater Sci*, 1992, 27(16): 4341–4349.
- [61] 徐晓红. 改性炭气凝胶的制备及结构性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2009.
XU Xiaohong. Preparation, structure and properties of modified carbon aerogels [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2009.
- [62] WU D C, FU R W, ZHANG S T, et al. The preparation of carbon aerogels based upon the gelation of resorcinol-furfural in isopropanol with organic base catalyst[J]. *J Non Cryst Solids*, 2004, 336(1): 26–31.
- [63] 郭鹏磊. 新型纤维增强炭气凝胶复合材料的制备与性能研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2022.
GUO Penglei. Preparation and properties of novel fiber-reinforced carbon aerogel composites [D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2022.
- [64] SALIGER R, BOCK V, PETRICEVIC R, et al. Carbon aerogels from dilute catalysis of resorcinol with formaldehyde[J]. *J Non Cryst Solids*, 1997, 221(2/3): 144–150.
- [65] 吴丁财, 张淑婷, 符若文. 炭气凝胶及其有机气凝胶前驱体的研究进展[J]. *离子交换与吸附*, 2003, 19(5): 473–480.
WU Dingcai, ZHANG Shuting, FU Ruowen. *Ion Exch Adsorpt*, 2003, 19(5): 473–480.
- [66] 谢凯, 陈一民, 候本春, 等. 酚醛有机气凝胶的制备及表征[J]. *炭素*, 1996(3): 36–40.
XIE Kai, CHEN Yimin, HOU Benchun, et al. *Carbon*, 1996(3): 36–40.
- [67] AMARAL-LABAT G, SZCZUREK A, FIERRO V, et al. Impact of depressurizing rate on the porosity of aerogels[J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2012, 152: 240–245.
- [68] LIANG C H, SHA G Y, GUO S C. Resorcinol-formaldehyde aerogels prepared by supercritical acetone drying[J]. *J Non Cryst Solids*, 2000, 271(1/2): 167–170.
- [69] 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 Xianfeng, CHEN Wei, MA Cheng, et al. *Chemistry*, 2021, 84(3): 194–203.
- [70] YANG Z, LI J, XU X J, et al. Synthesis of monolithic carbon aerogels with high mechanical strength via ambient pressure drying without solvent exchange[J]. *J Mater Sci Technol*, 2020, 50(15): 66–74.
- [71] JOB N, THÉRY A, PIRARD R, et al. Carbon aerogels, cryogels and xerogels: Influence of the drying method on the textural properties of porous carbon materials[J]. *Carbon*, 2005, 43(12): 2481–2494.
- [72] 李冀辉, 胡劲松. 有机气凝胶研究进展(I): 有机气凝胶发现、制备与分析[J]. *河北师范大学学报*, 2001, 25(3): 374–380.
LI Jihui, HU Jinsong. *J Hebei Norm Univ Nat Sci*, 2001, 25(3): 374–380.
- [73] KOCKLENBERG R, MATHIEU B, BLACHER S, et al. Texture control of freeze-dried resorcinol-formaldehyde gels[J]. *J Non Cryst Solids*, 1998, 225: 8–13.
- [74] TAMON H, ISHIZAKA H, YAMAMOTO T, et al. Influence of freeze-drying conditions on the mesoporosity of organic gels as carbon precursors[J]. *Carbon*, 2000, 38(7): 1099–1105.
- [75] ZHANG S Q, WANG J, SHEN J, et al. The investigation of the adsorption character of carbon aerogels[J]. *Nanostruct Mater*, 1999, 11(3): 375–381.
- [76] LIN C, RITTER J A. Carbonization and activation of sol-gel derived carbon xerogels[J]. *Carbon*, 2000, 38(6): 849–861.
- [77] HANZAWA Y, HATORI H, YOSHIZAWA N, et al. Structural changes in carbon aerogels with high temperature treatment[J]. *Carbon*, 2002, 40(4): 575–581.
- [78] MATOS I, FERNANDES S, GUERREIRO L, et al. The effect of surfactants on the porosity of carbon xerogels[J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2006, 92(1–3): 38–46.

- [79] THUBSUANG U, ISHIDA H, WONGKASEMJIT S, et al. Advanced and economical ambient drying method for controlled mesopore polybenzoxazine-based carbon xerogels: Effects of non-ionic and cationic surfactant on porous structure[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2015, 459: 241–249.
- [80] WU D C, FU R W, DRESSELHAUS M S, et al. Fabrication and nano-structure control of carbon aerogels via a microemulsion-templated sol-gel polymerization method[J]. *Carbon*, 2006, 44(4): 675–681.
- [81] BRUNO M M, COTELLA N G, MIRAS M C, et al. Characterization of monolithic porous carbon prepared from resorcinol/formaldehyde gels with cationic surfactant[J]. *Colloids Surf A Physicochem Eng Aspects*, 2010, 358(1–3): 13–20.
- [82] HAGHGOO M, YOUSEFI A A, ZOHURIAAN MEHR M J. Nano porous structure of resorcinol–formaldehyde xerogels and aerogels: Effect of sodium dodecylbenzene sulfonate[J]. *Iran Polym J*, 2012, 21(4): 211–219.
- [83] TONANON N, TANTHAPANICHAKOON W, YAMAMOTO T, et al. Influence of surfactants on porous properties of carbon cryogels prepared by sol-gel polycondensation of resorcinol and formaldehyde[J]. *Carbon*, 2003, 41(15): 2981–2990.
- [84] NISHIYAMA N, ZHENG T, YAMANE Y, et al. Microporous carbons prepared from cationic surfactant–resorcinol/formaldehyde composites[J]. *Carbon*, 2005, 43(2): 269–274.

Progress on Sol–Gel Synthesis and Related Structures of Carbon Aerogels

MEN Jing, FENG Junzong, JIANG Yonggang, LI Liangjun, HU Yijie, 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)

Extended Abstract

Carbon aerogels are one of the most promising materials for high-temperature thermal insulators under inert atmosphere owing to their properties of low density, low thermal conductivity, ultra-high temperature resistance in inert atmospheres, and high infrared specific extinction coefficient. At present, there have been some studies on carbon aerogel thermal insulations at home and abroad, but most of them focus on the improvement of mechanical, antioxidant and ablation resistance properties, the simplification and low cost of the preparation process, as well as the ultralight and super-elastic properties of carbon aerogel. There is few study about how to further optimize the high-temperature thermal insulation performance of carbon aerogel thermal insulations. The excellent thermal insulation properties of carbon aerogels are inseparable from their special nanopore and skeleton structures, therefore, realizing the controllable preparation of the structures of carbon aerogels is the key point to further optimize the thermal insulation properties and to facilitate the practical applications. This paper introduces the relationship between the structure and thermal insulation property of aerogel, summarizes the research progress on the effect of sol-gel preparation process on the structure of carbon aerogel thermal insulation, and provides an appropriate outlook on the research direction of the preparation process.

The thermal conductivity of carbon aerogel represents its thermal insulation performance to a certain extent, and can be used as an indicator for the initial screening of carbon aerogel thermal insulation. Generally, the lower the thermal conductivity of the material, the better the thermal insulation performance is expected. Based on heat transfer theory, the thermal conductivity of carbon aerogel is represented as the sum of contributions from solid thermal conductivity, gaseous thermal conductivity, radiative thermal conductivity, and coupling thermal conductivity. Under certain environmental conditions, the thermal conductivity is mainly closely related to the structure (such as particle size, pore size and porosity, etc.) and density of carbon aerogel. Therefore, mastering the correspondence between structure and thermal conductivity, and then guiding the design of the preparation process of carbon aerogel, is the key point to obtain carbon aerogel thermal insulation materials with low thermal conductivity. Therefore, mastering the correspondence between structure and thermal conductivity and then guiding the design of the preparation process of carbon aerogel is the key to obtain low thermal conductivity carbon aerogel thermal insulations. In order to obtain low thermal conductivity, the pore size (at least less than the average free range of gas molecules) and particle size of carbon aerogel should be as small as possible, uniformly distributed, a density of not too large (about 0.10–0.15 g/cm³, and combined with the requirements for the mechanical strength of the material).

The structure of carbon aerogel is mainly determined by its preparation process, and the preparation of organic aerogel by sol-gel method is the first step to obtain carbon aerogel. Therefore, the structure of carbon aerogel depends on the structure of organic aerogel, which is affected by the sol-gel reaction and its proceeding conditions, mainly including the concentration of reactants, the type and concentration of catalysts, the parameters of gel-aging and the carbonization process. Among them, the concentration of reactants and the type and concentration of catalysts have the most significant effect on the structure of carbon aerogels. The particle size of the aerogel is mainly affected by and inversely proportional to the concentration of catalyst. The density is mainly affected by and proportional to the concentration of reactants. The pore size distribution and the volume of mesopores are jointly affected by both of them. In order to prepare carbon aerogel thermal insulation with high specific surface area, low density and abundant mesopores, base catalyst is generally selected, at a concentration of not too low. Besides, the specific surface area and the volume of mesopores of

carbon aerogels are larger than those of their corresponding organic aerogels at low catalyst concentrations. Additionally, the structural properties of the aerogels can be further improved by introducing surfactants.

Summary and prospects Although the potential application of carbon aerogels as high-temperature thermal insulators has been confirmed in some fields, they still face great challenges in the research of many basic problems and practical applications. (1) Establish theory and simulation techniques, to predict the chemical reaction and material migration in the sol-gel process. Develop characterization method including observation of the sol-gel process, such as nucleation, growth and aging. Investigate the influence of process parameters on the nucleation, growth and aging process and analyze the corresponding reaction mechanisms. (2) Enrich the characterization methods for microstructures and develop the three-dimensional reconstruction of microstructure and the prediction of thermal insulation performance, so as to better understand the influence of microstructure on thermal insulation performance. (3) Establish the influence of process parameters on microstructure, so as to realize the controllable preparation of carbon aerogel with low thermal conductivity.

Keywords carbon aerogel; thermal insulation; sol-gel method