

# 碳气凝胶的传热规律及其在防隔热中的应用

冯 坚 冯军宗 姜勇刚 张长瑞

(国防科学技术大学航天与材料工程学院, 新型陶瓷纤维及其复合材料重点实验室, 长沙 410073)

**文 摘** 综述了碳气凝胶耐超高温隔热材料的传热特性, 分析了传热各组成部分的大小及影响因素, 提出作为防隔热应用的碳气凝胶应具有微观结构。介绍了碳气凝胶的在防隔热应用方面的研究进展及其未来需要解决的问题。

**关键词** 碳气凝胶, 隔热材料, 热导率, 比消光系数

## Thermal Transport in Carbon Aerogels and Their Applications in Thermal Protection System

Feng Jian Feng Junzong Jiang Yonggang Zhang Changrui

(Key Lab. of Advanced Ceramic Fibers and Composites, College of Aerospace and Materials Engineering,  
National University of Defense Technology, Changsha 410073)

**Abstract** The researches on the thermal transport mechanism in carbon aerogels are reviewed. The different thermal conductivity components and the variables affected on them are analyzed. The structures that are suitable for using as thermal insulators are proposed. The researches on the applications of carbon aerogels in thermal protection system are reviewed, and the challenges are discussed.

**Key words** Carbon aerogels, Thermal insulator, Thermal conductivity, Specific extinction coefficient

### 0 引言

随着新型航天飞行器和工业设备的不断发展, 工作环境温度越来越高(如高超声速飞行器的超燃冲压发动机燃烧室内温度可达 2 000℃ 以上), 对防隔热材料的耐高温性能和隔热性能提出了越来越苛刻的要求。

气凝胶由于独特的纳米孔径(20 ~ 500 nm)和颗粒(4 ~ 20 nm)结构, 具有很低的热导率[如 SiO<sub>2</sub> 气凝胶可高达 13 mW/(m·K)<sup>[1]</sup>, 是很有应用前景的新型高性能隔热材料。

目前已经研究出的气凝胶种类主要有氧化物、硫化物、碳化物、金属、有机和碳气凝胶等<sup>[1-7]</sup>, 其中碳气凝胶具有最高的热稳定性, 在惰性气氛下 2 800℃ 时仍能够保持介孔结构, 比表面积还高达 325m<sup>2</sup>/g<sup>[8-9]</sup>。而且, 碳气凝胶具有很高的比消光系数, 可超过 1 000 m<sup>2</sup>/kg<sup>[10]</sup>, 相比之下 SiO<sub>2</sub> 气凝胶掺杂遮光剂后仅为 50 m<sup>2</sup>/kg<sup>[11]</sup>, 说明碳气凝胶具有很强的红

外辐射遮挡作用, 透过碳气凝胶的辐射热传导很小。因此碳气凝胶极有潜力作为新一代的耐超高温高性能隔热材料, 应用于新型航天飞行器的热防护系统中, 特别是承受超高温和高热流密度的高超声速飞行器和太空飞行器。

自 1989 年 Pekala 首先制备出间苯二酚-甲醛有机气凝胶, 再经过裂解得到碳气凝胶以来<sup>[2]</sup>, 国内外对碳气凝胶的应用研究主要集中在电极材料、催化剂载体、吸附材料等方面, 在这些领域的研究已有很多相关的综述文章。本文主要以防隔热为背景, 就碳气凝胶的热传导特性及其在防隔热中的应用研究进展进行讨论。

### 1 碳气凝胶的热导率组成部分

碳气凝胶的热导率可以分为四个部分: 固态( $\lambda_s$ )、气态( $\lambda_g$ )、辐射( $\lambda_r$ )和耦合热导率( $\lambda_c$ )。每个热导率组成部分的传热方式及其材料本身的影响因素概括如表 1 所示。

收稿日期: 2011-09-30

基金项目: 国家自然科学基金(51002187, 51172279)和国防预研基金(9140C8203051003)资助

作者简介: 冯坚, 1969 年出生, 研究员, 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。E-mail: fengj@nudt.edu.cn

表1 碳气凝胶的热导率组成及其影响因素

Tab.1 Components of thermal conductivity of carbon aerogels and the factors affected them

组成部分	传热方式	影响因素
固态热导率	声子导热	密度 声子平均自由程
	电子导热	微晶尺寸 电导率
气态热导率	气体分子碰撞	孔径 孔隙率 气体分子平均自由程
辐射热导率	光子导热	比消光系数
耦合热导率	固态-气态 固态-辐射	孔径

### 1.1 碳气凝胶的固态热导率及其影响因素

固态热传导主要指通过气凝胶的项链式骨架颗粒网络传递的热量。固态热导率由两部分组成:声子导热和电子导热<sup>[10]</sup>。声子导热主要跟密度有关,而电子导热主要跟材料的电导率有关。

#### 1.1.1 密度

Lu<sup>[10]</sup>和Bock等<sup>[12]</sup>认为,在一定的裂解温度下,气凝胶的固态热导率只与气凝胶的密度有关,并且可以用公式 $\lambda_s = C\rho^a$ 来表示。C值跟材料的本体热导率有关,而a值跟气凝胶中的微颗粒之间的连接面积有关。从该式可看出,密度越大,碳气凝胶的热导率越大。Lu等<sup>[10]</sup>测试了R/C值(间苯二酚与催化剂碳酸钠的摩尔比)为200的碳气凝胶的热导率,得到 $a \approx 1.5$ 。而Bock等<sup>[12]</sup>测试了R/C值在100~350之间的碳气凝胶,得到 $a \approx 2.2$ 。两者得到的a值相差较大,原因可能是后者制备的碳气凝胶的R/C值多为100,催化剂用量更大,因此其颗粒之间的连接面积较大,即两颗粒之间颈缩处的直径与颗粒本身的直径之比较大<sup>[13]</sup>。因此颗粒之间的接触热阻更小,固态热导率就更高。本文研究了碳气凝胶和碳泡沫的热导率<sup>[14]</sup>,也发现碳气凝胶的固态热导率明显低于碳泡沫(密度相近),这主要是由于碳气凝胶的珍珠链式纳米颗粒连接结构(图1)增加了接触热阻,抑制了声子热传导<sup>[15]</sup>。

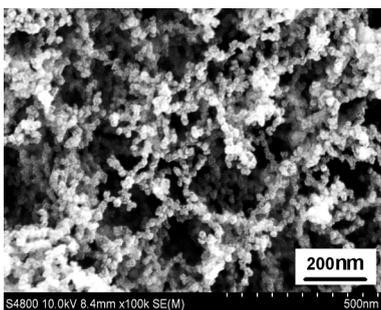


图1 碳气凝胶的扫描电镜照片(密度52 mg/cm<sup>3</sup>)<sup>[14]</sup>

Fig.1 SEM image of carbon aerogel (density 52 mg/cm<sup>3</sup>)

#### 1.1.2 电导率

碳气凝胶的固态热导率部分由电子热传导贡献。电子热导率( $\lambda_e$ )用Wiedemann-Franz定律表示, $\lambda_e = \sigma TL$ 。 $\sigma$ 是电导率,L是洛伦兹系数。1 000℃裂解的碳气凝胶在300℃下 $\lambda_e$ 约为4 mW/(m·K),2 500℃裂解为13 mW/(m·K)<sup>[16]</sup>,仅占其真空总热导率的8%和3.1%,因此 $\lambda_e$ 占总热导率的比重很小,可忽略。这一方面是由于碳气凝胶的高孔隙率,另一方面是由于珍珠链式纳米颗粒连接结构增加了接触电阻,因此材料整体电导率较小 $[0.6 \sim 20/(\Omega \cdot \text{cm})]$ <sup>[10]</sup>。

#### 1.1.3 声子平均自由程和石墨微晶尺寸

由于碳气凝胶的固态热导率主要由声子热传导引起,因此可近似用声子热导率( $\lambda_{ph}$ )来表示其固态热导率,即 $\lambda_s \approx \lambda_{ph}$ ,而 $\lambda_s = \rho c_p \alpha$ ;  $\lambda_{ph} = (1/3)\rho c_v v_{ph} l_{ph}$ <sup>[12]</sup>。 $v_{ph}$ 是声子平均速率, $l_{ph}$ 是声子平均自由程。由于 $c_v \approx c_p$ ,得到 $l_{ph} = 3\alpha/v_{ph}$ ,再将 $v_{ph}$ 与声音传播速率v等同,则可得 $l_{ph} = 3\alpha/v$ <sup>[11,16]</sup>。可见 $l_{ph}$ 可由热扩散系数 $\alpha$ 和v求出。Bock<sup>[12]</sup>的研究结果显示,当裂解温度(1 050℃)相同时, $l_{ph}$ 也基本相同,为1.4~1.7 nm,小于用拉曼光谱测得的石墨微晶尺寸1.9~2.5 nm,更是远小于纳米骨架的颗粒直径(~10 nm)。固态热导率受裂解温度的影响很大, $l_{ph}$ 也随裂解温度的增大而增大。温度从800℃升高到2 500℃时,热导率从50 mW/(m·K)急剧增大至420 mW/(m·K)(真空下300℃), $l_{ph}$ 也从0.6 nm增大到4.1 nm,但仍然小于此时的石墨微晶尺寸4.7 nm;而石墨微晶尺寸随裂解温度的提高增加不大<sup>[16]</sup>。本文认为在碳气凝胶中,大部分为玻璃态碳,石墨微晶含量很小,因此, $l_{ph}$ 并不受石墨微晶尺寸的影响。小角X射线散射结果显示在裂解温度不断升高的过程中,0.5~1 nm之间的特征尺寸变化最大<sup>[16]</sup>,因此有可能是升高温度导致微缺陷弥合,致使 $l_{ph}$ 增大,本文认为这是由于裂解时,低分子量物质和部分分子链段断裂以气体形式逸出后,形成的微孔对声子的传播产生很大的阻碍作用。随裂解温度提高,微孔弥合,因此出现微孔比表面积降低,同时 $l_{ph}$ 增大。所以要进一步降低固态热传导,一方面可以增加骨架颗粒内的微孔数量,并提高微孔结构的高温稳定性;另一方面可以减小骨架颗粒大小。

综上所述,影响固态热导率的主要因素是碳气凝胶的密度和裂解温度。要应用于高温隔热材料,必须制备低密度的碳气凝胶(<0.15 g/cm<sup>3</sup>)以获得低固态热导率<sup>[12]</sup>。裂解温度应尽量低,可设为隔热应用时的最高工作温度。

### 1.2 碳气凝胶的气态热导率及其影响因素

气态热传导主要指通过气凝胶连通孔隙内的气  
宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2012年 第2期

体分子之间碰撞传递的热量。影响碳气凝胶的气态热导率的因素主要包括碳气凝胶本身的性质如孔径、孔隙率,和外界的可变因素如温度、压力、孔内气体种类。

### 1.2.1 孔径和孔隙率

气凝胶中的气态热导率可用公式  $\lambda_g = \Pi \lambda_{g0} / (1 + 2\beta Kn)$  表示<sup>[1, 17-18]</sup>, 将努森数  $Kn = l_g / D$  代入, 可得到

$$\lambda_g = \Pi \lambda_{g0} / (1 + 2\beta l_g / D) \quad (1)$$

可见气凝胶中的气态热导率与孔隙率( $\Pi$ )、自由空间静止气体热导率( $\lambda_{g0}$ )成正比, 与孔径( $D$ )的关系跟气体分子平均自由程( $l_g$ )有关。为更好地理解孔径和孔隙率对气态热导率的影响, 图2根据式(1)画出了孔隙率为50%和95%的多孔材料的气态热导率与孔径的关系曲线(压力、温度恒定)。

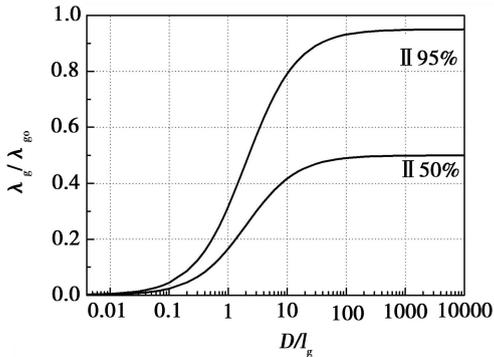


图2 孔隙率50%、95%的多孔材料的气态热导率与孔径的关系

Fig. 2 Gaseous thermal conductivity versus pore size curves of porous materials with 50% and 95% porosity

从图2可以看出, 孔径相同时, 95%孔隙率的材料的气态热导率大于50%孔隙率, 孔隙率越大, 气体体积含量越大, 因此气态热导率越高。一般都希望通过减小隔热材料的孔径来降低气态热导率, 但在不同的孔径范围内减小孔径对气态热导率的降低效果并不相同。以常温下的空气为例( $l_g \approx 70 \text{ nm}$ <sup>[1]</sup>), 一般微米孔隔热材料(泡沫、纤维毡)的孔径约为  $100 \mu\text{m}$ , 即约  $1400l_g$ , 那么即使孔径降低为  $1/10$ , 达到  $10 \mu\text{m}$  ( $140l_g$ ), 从图中可以看出, 气态热导率也几乎没有降低。孔径从  $20l_g$  降到  $0.3l_g$  的过程中, 气态热导率降低效果最明显, 对应于孔径为  $1400 \sim 21 \text{ nm}$  区间。当孔径在  $0.3l_g$  以下, 气态热导率已经低至可以忽略, 因此再进一步降低孔径也意义不大。另外可看出, 孔径为  $2l_g$  对应的气态热导率为  $\lambda_{g0}/2$ , 即只要孔径小于  $2l_g$  (对于空气为  $140 \text{ nm}$ ), 就可以有效降低气态热导率至  $\lambda_{g0}$  的一半以下。当然, 以上讨论仅为理论推导, 实际的气凝胶是连通孔结构, 孔壁是骨架颗粒(图1), 不是薄壁结构, 因此气体分子与骨架颗粒碰撞的概率较小, 气体分子之间碰撞的概率还是较大, 实际气态热导率要比理论值高。

Hemberger等<sup>[17]</sup>测试孔径梯度变化( $70 \sim 11000 \text{ nm}$ )的碳气凝胶的气态热导率, 其与孔径的关系如图3所示。实际测量的气态热导率比理论计算值要高一倍左右, 原因之一是该测量值中还包括了耦合热导率, 之二是以上所提到的实际气凝胶的通孔和骨架颗粒结构。但气态热导率随孔径增大而增大的趋势与理论一致。

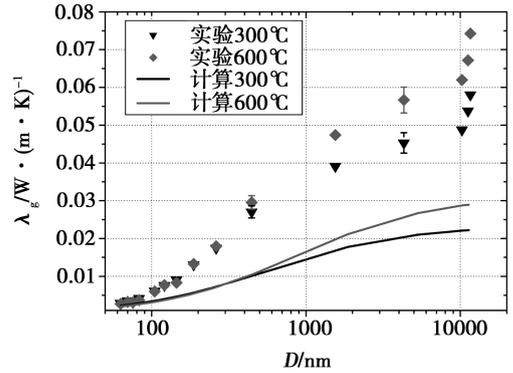


图3 碳气凝胶的气态热导率实验值(0.1 MPa 氩气)和理论计算值与孔径尺寸的关系<sup>[17]</sup>

Fig. 3 Experimental and theoretical gaseous thermal conductivities of carbon aerogels versus pore diameter

### 1.2.2 温度和压力

外界环境的温度和压力变化会对  $\lambda_{g0}$  和  $l_g$  产生很大的影响, 因此也会对气凝胶的气态热导率产生影响。  $\lambda_{g0}$  和  $l_g$  与温度和压力的关系可分别用式(2)和(3)表示<sup>[17-18]</sup>。

$$\lambda_{g0}(T, p_g) = (2c_v / 3\sigma_0) [k_B T / \pi m]^{0.5} \quad (2)$$

$$l_g(T, p_g) = k_B T / [(2\sigma_0)^{0.5} p_g] \quad (3)$$

温度  $T$  增大时, 从式(2)可见  $\lambda_{g0}$  增加; 从式(3)可见  $l_g$  也同时增加, 即纳米孔对气体热传导的抑制作用增强。因此温度升高, 式(1)的分子和分母同时增加, 结果是  $\lambda_g$  并不一定增加。Weiner<sup>[18]</sup>的研究已表明了这个结果, 当温度在  $300 \sim 1500^\circ\text{C}$  变化时, 碳气凝胶(密度  $0.23 \text{ g/cm}^3$ 、孔径  $550 \text{ nm}$ )的气态热导率测量值没有明显变化, 在  $20 \sim 30 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$ , 这是因为气凝胶的纳米孔对气体分子相互碰撞的抑制作用增强, 抵消了温度升高导致  $\lambda_{g0}$  的增加。

压力增大, 气体等容热容  $c_v$  增大, 从式(2)可见  $\lambda_{g0}$  增大; 从式(3)可见  $l_g$  减小, 因此压力增大的结果使式(1)的分子增大, 分母减小, 结果会使  $\lambda_g$  更迅速地增大。相反, 如果压力减小(外太空或邻近空间), 那么  $\lambda_g$  会更迅速地减小, 这也是气凝胶应用于航天领域的优势之一。

### 1.2.3 气体种类

气态热导率还跟气体种类有关。由式(2)可知, 自由空间气体的热导率主要与气体本身的等容热容  $c_v$ 、分子截面积  $\sigma_0$ 、相对分子质量  $m$  有关。由式(3)

可知,当温度和压力恒定时, $l_g$ 只跟 $\sigma_0$ 有关, $\sigma_0$ 越大, $l_g$ 越小。部分气体常温下的参数如表2所示。可见氢气的热导率最大,而氩气的热导率最小,所以一般情况下分子量越大,热导率越小。

表2 部分气体常温常压下的参数<sup>[19-21]</sup>

Tab.2 Properties of several gases at room temperature

Gas	$\lambda_{g,0}/mW \cdot (m \cdot K)^{-1}$	$c_v/J \cdot (g \cdot K)^{-1}$
H <sub>2</sub>	182	10.044
He	154	3.210
N <sub>2</sub>	26	0.738
O <sub>2</sub>	27	0.650
Ar	17	0.317

高温下碳气凝胶只能在氮气、氩气等惰性气氛或真空下使用。对于氩气,常压700℃下 $l_g$ 约为230 nm<sup>[18]</sup>,因此只要孔径小于460 nm,其气态热导率就可以降低一半以上。因为碳气凝胶较有潜力的应用领域在1 600~2 200℃的超高温环境下,所以对孔径的要求没有SiO<sub>2</sub>气凝胶(应用于中低温下)严格,更大一些的孔径(约500 nm)也足以抑制气体分子的相互碰撞。

### 1.3 碳气凝胶的辐射热导率及其影响因素

辐射热传导是指通过红外波长的光子传播的热量,可由式(4)表示<sup>[1,16-18]</sup>,主要跟材料的密度 $\rho$ 、比消光系数 $e$ 和温度 $T$ 有关。

$$\lambda_{rad} = (16\sigma n^2/3\rho e) T^3 \quad (4)$$

#### 1.3.1 比消光系数

消光系数又称为衰减系数,其与密度的比值就是比消光系数。比消光系数越大,透过材料的红外辐射越小,辐射热导率越小。比消光系数一般由散射和吸收两部分组成。碳气凝胶主要是吸收占大多数,散射很小<sup>[16]</sup>。碳气凝胶的比消光系数很大,能达到1 000 m<sup>2</sup>/kg<sup>[10,12,18]</sup>。比消光系数跟密度有关,在网络骨架颗粒大小相同的情况下,密度越大,比消光系数越大。而在密度相同的情况下,比消光系数与材料中固体的分布状态有关,骨架颗粒越细,其分布越均匀,则比消光系数越大。作者的研究表明<sup>[14]</sup>,碳气凝胶的比消光系数(146 m<sup>2</sup>/kg)大于密度相近的闭孔碳泡沫(68 m<sup>2</sup>/kg)。这是因为碳气凝胶中的碳颗粒为纳米级,在空间的分布比碳泡沫均匀,所以在相同厚度相同孔隙率的情况下可以更大面积地遮挡红外辐射。

值得一提的是,准确测量碳气凝胶的比消光系数很困难,误差较大。在制样过程中,将样品粉碎并用KBr压片,会改变材料的密度和空间分布,最终测量结果跟实际有偏差<sup>[11]</sup>。Weiner用KBr压片和直接测量碳气凝胶,得到的碳气凝胶(密度相近)比消光系数数据差别很大(约180<sup>[16]</sup>和1 000 m<sup>2</sup>/kg<sup>[18]</sup>)。

#### 1.3.2 密度

辐射热传导与其密度成反比。密度从182降至66 mg/cm<sup>3</sup>,总热导率急剧降低,这是固态热导率降低的结果,因为在密度较大的碳气凝胶中固态热传导占主要地位<sup>[22]</sup>。当密度从66 mg/cm<sup>3</sup>继续降低至52 mg/cm<sup>3</sup>时,总热导率增加,原因是密度小于66 mg/cm<sup>3</sup>时,辐射热导率将急剧增加,并对总热导产生较大影响。

#### 1.3.3 温度

辐射热导率与温度的三次方成正比,因此,辐射热导率会随温度升高以指数形式增大。为便于理解,图4根据式(4)画出了不同比消光系数下辐射热导率与温度的关系,设材料密度0.2 g/cm<sup>3</sup>, $n \approx 1$ 。按照该图,一般的纤维隔热材料(比消光系数小于50 m<sup>2</sup>/kg)即使耐温性达到2 000℃,其辐射热导率在该温度下也会超过355 mW/(m·K),而相同密度的碳气凝胶只有86 mW/(m·K)(比消光系数大于200 m<sup>2</sup>/kg)。这是碳气凝胶应用于高温隔热的优势之一。

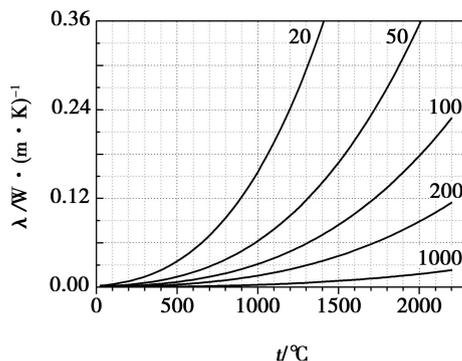


图4 不同比消光系数下辐射热导率与温度的关系

Fig.4 Relationship between radiative thermal conductivity and temperature under different specific extinction coefficients

综上,高温下较高密度的碳气凝胶更能有效降低辐射热导率从而降低总热导率。而较高的密度又导致较大的固态热导率。因此,对于隔热应用,必须考虑特定使用环境下的工作温度以设计碳气凝胶的密度<sup>[22]</sup>。在密度一定的情况下,应设法减小颗粒尺寸使其空间分布更均匀,以进一步降低比消光系数。

#### 1.4 碳气凝胶的耦合热导率及其影响因素

多孔介质中含有球状颗粒或纤维时,它们比周围介质(气体)具有相对更高的热导率,热量绕过颗粒之间的点接触的热阻,通过孔气体或热辐射传热,这就是耦合热传导。固态热导率与气态热导率差别越大、压力越高,耦合热传导越大<sup>[17]</sup>。从图2可见,气态热导率测量值大于理论值,说明有很强的耦合热传导作用。耦合热导率是气态、固态、辐射热导率之间的差异造成的,因此并不能直接控制。

#### 1.5 碳气凝胶的总热导率及其组成

表3所示为两种密度和孔结构均不相同的碳气凝胶的热导率组成(其中气态热导率已经包含了耦合热导率)。

表3 两种碳气凝胶的热导率组成<sup>1)</sup>

Tab.3 Components of total thermal conductivity of two carbon aerogel samples

组成	样品1 <sup>[18]</sup>		样品2 <sup>[14]</sup>	
	热导率 /mW·(m·K) <sup>-1</sup>	比例 /%	热导率 /mW·(m·K) <sup>-1</sup>	比例 /%
辐射	6.6	6	82	50
固态	82	69	26	16
气态	30	25	55	34
总	118.6	100	163	100

注:1)样品1为1800℃裂解的碳气凝胶,密度0.225 g/cm<sup>3</sup>,平均孔径529 nm,测试条件:0.1 MPa 氩气1500℃;样品2为1000℃裂解的碳气凝胶,密度52 mg/cm<sup>3</sup>,平均孔径227 nm,测试条件:0.15 MPa 氩气1000℃。

从表3看出,样品1<sup>[18]</sup>的密度较大,在1500℃下固态热导率最大,占比达到69%,而辐射热导率最

表4 文献中可查阅到的碳气凝胶的热导率数据<sup>1)</sup>

Tab.4 Thermal conductivities of carbon aerogels in open literature

文献	催化剂量 (R/C)	干燥 方法	密度 /mg·cm <sup>-3</sup>	裂解温度 /℃	S <sub>BET</sub> /m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	测量方法	测试温度 /℃	热导率 /mW·(m·K) <sup>-1</sup>
[10]	200	CO <sub>2</sub>	82	1050	-	热线	25	18(真空);29(空气)
[12]	350	CO <sub>2</sub>	381	1050	-	激光	700	350(真空)
[6]	-	常压	300	2000	133	激光	1500	480(真空)
[7]	2000	常压	244	800	-	激光	300	22(真空);49(氩气)
[8]	2000	常压	225	1800	38	激光	1500	90(真空);120(氩气)
[14]	357	石油醚	52	1000	666	激光	1000	108(真空);163(氩气)
[22]	417	石油醚	66	1000	563	激光	200	26.3(空气)

注:1)只列出每篇文献热导率最小或测试温度最高的样品的数据。“干燥方法”中除“常压”外,其他均为超临界干燥。

## 2 碳气凝胶的隔热应用研究进展

国外方面,美国空军研究实验室曾对一种碳气凝胶填充碳泡沫外加抗氧化陶瓷复合材料壳体热防护结构进行了考核测试。该材料由美国 Ultramet 公司制造,芯材是碳气凝胶填充碳泡沫<sup>[23]</sup>,采用常压干燥制备,密度为70 mg/cm<sup>3</sup>,其热导率与航天飞机表面使用的陶瓷隔热瓦(FRCI, AETB)相当,但使用温度可达到2200℃,氩气中1950℃下的热导率约为0.84 W/(m·K)。测试中,用石墨电阻加热元件加热表面至1926.7℃,每次持续5 min连续测试3次。材料厚度小于38.1 mm,冷面与热面温差约1315.6℃。这次测试证明了该材料在高温下的抗热振能力和有效的隔热性能。另外,针对高超声速飞行器用气凝胶材料,2007年起NASA就支持美国Aspen公司开展

小,仅占6%;而样品2<sup>[14]</sup>的密度很小,在1000℃下辐射热导率占主要地位,为50%,而固态热导率最小,只占16%。样品2的辐射热导率远大于样品1,所以并不是密度越小越好,而是要根据碳气凝胶的使用温度设计合适的密度,在空气中100~300℃,密度为66 mg/cm<sup>3</sup>的气凝胶的热导率最低<sup>[22]</sup>。对于1600℃以上应用,合适的密度在0.1~0.15 g/cm<sup>3</sup>,而孔径和颗粒尺寸越小越好。表4为公开文献中可以查到的碳气凝胶的热导率测试数据汇总。从表中可以看出,大多数研究者均采用激光闪光法测试,数据的误差较大,如文献[16,18]制备的碳气凝胶密度相近(0.3和0.225 g/cm<sup>3</sup>),裂解温度相近(2000和1800℃),但真空下的热导率相差很大[480<sup>[16]</sup>和90 mW/(m·K)<sup>[18]</sup>]。作者<sup>[14]</sup>以闭孔碳泡沫为参照,碳气凝胶在2000℃的超高温下的热导率为0.601 W/(m·K)(0.15 MPa 氩气),仅为相似密度的碳泡沫[1.745 W/(m·K)]的1/3,这充分显示了碳气凝胶在超高温下相比于碳泡沫或碳纤维的优越隔热性能。

热防护系统用多功能碳气凝胶的研究。

国内在碳气凝胶方面较早开展研究基本上都是针对超级电容器电极材料<sup>[24]</sup>、靶材料<sup>[25]</sup>、储氢材料<sup>[26]</sup>、吸附材料<sup>[27]</sup>等应用。以隔热应用为研究背景的有国防科技大学<sup>[14,22,28]</sup>、航天科工集团306所<sup>[29]</sup>、上海应用技术学院等。但碳气凝胶隔热材料研究的技术成熟度远远不如SiO<sub>2</sub>气凝胶隔热材料,还未在装备上或工业生产中作为隔热材料实际应用,也没有实现批量生产。这跟碳气凝胶存在的一些缺点有关,比如:(1)易氧化。碳材料在空气中300℃以上开始缓慢氧化,在600℃以上急剧氧化,要在有氧环境中应用,必须制备抗氧化涂层;(2)制备过程复杂、周期长、成本高。与SiO<sub>2</sub>气凝胶相比,碳气凝胶的制备工艺过程需要更多的步骤,如水浴凝胶、老化、

溶剂置换、裂解碳化,老化和置换都各需要数天时间<sup>[13]</sup>,其原材料价格也比 SiO<sub>2</sub>气凝胶高,因此相同质量的碳气凝胶的成本约为 SiO<sub>2</sub>气凝胶的 2~3 倍。

### 3 结语

与碳泡沫或碳纤维等传统耐超高温隔热材料相比,碳气凝胶的热导率更低,已经显示了作为超高温隔热材料应用的优势。密度较大的碳气凝胶中,固态热导率占主要地位,而超低密度的碳气凝胶中辐射热导率占主要地位。因此,对于特定的使用温度,还需研究密度对热导率的影响以平衡固态和辐射热导率,降低总热导率。另外,要实现碳气凝胶作为超高温隔热材料应用,下一步需要解决的关键问题主要有降低成本、缩短生产周期、复合增强和抗氧化涂层制备等。

### 参考文献

[1] Lu X, Arduini-Schuster M C, Kuhn J, et al. Thermal conductivity of monolithic organic aerogels [J]. *Science*, 1992, 255: 971-972

[2] Pekala R W. Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde [J]. *J. Mater. Sci.*, 1989, 24: 3221-3227

[3] 赵南,冯坚,姜勇刚,等. 耐高温气凝胶隔热材料 [J]. *宇航材料工艺*, 2010, 40(5): 10-14

[4] 冯坚,高庆福,武纬,等. 硅含量对 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>气凝胶结构和性能的影响 [J]. *无机化学学报*, 2009, 25: 1758-1763

[5] 冯坚,高庆福,冯军宗,等. 纤维增强 SiO<sub>2</sub>气凝胶隔热复合材料的制备及其性能 [J]. *国防科技大学学报*, 2010, 32: 40-44

[6] 冯坚,高庆福,张长瑞,等. SiO<sub>2</sub>溶胶配比对气凝胶隔热复合材料力学性能的影响 [J]. *复合材料学报*, 2010, 27: 179-183

[7] Bigall N C, Herrmann A K, Vogel M, et al. Hydrogels and aerogels from noble metal nanoparticles. *angew [J]. Chem. Int. Ed.*, 2009, 48: 9731-9734

[8] Inagaki M. Pores in carbon materials-importance of their control [J]. *New Carbon Mater.*, 2009, 24: 193-232

[9] Hanzawa Y, Hatori H, Yoshizawa N, et al. Structural changes in carbon aerogels with high temperature treatment [J]. *Carbon*, 2002, 40: 575-581

[10] Lu X, Nilsson O, Fricke J, et al. Thermal and electrical conductivity of monolithic carbon aerogels [J]. *J. Appl. Phys.*, 1993, 73: 581-584

[11] Lee D, Stevens P C, Zeng S Q, et al. Thermal characterization of carbon-opacified silica aerogels [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 1995, 186: 285-290

[12] Bock V, Nilsson O, Blumm J, et al. Thermal properties of carbon aerogels [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 1995, 185:

233-239

[13] Al-Muhtaseb S A, Ritter J A. Preparation and properties of resorcinol-formaldehyde organic and carbon gels [J]. *Adv. Mater.*, 2003, 15: 101-114

[14] Feng J, Feng J, Jiang Y, et al. Ultralow density carbon aerogels with low thermal conductivity up to 2000°C [J]. *Mater. Lett.*, 2011, 65: 3454-3456

[15] Zhou W D, Liu B, Yu S K, et al. Rarefied-gas heat transfer in micro- and nanoscale couette flows [J]. *Phys. Rev. B*, 2010, 81: 011204

[16] Wiener M, Reichenauer G, Hemberger F, et al. Thermal conductivity of CAs as a function of pyrolysis temperature [J]. *Int. J. Thermophys.*, 2006, 27: 1826-1843

[17] Hemberger F, Weis S, Reichenauer G, et al. Thermal transport properties of functionally graded CAs [J]. *Int. J. Thermophys.*, 2009, 30: 1357-1371

[18] Wiener M, Reichenauer G, Braxmeier S, et al. CA-based high-temperature thermal insulation [J]. *Int. J. Thermophys.*, 2009, 30: 1372-1385

[19] 李梦龙. 化学数据速查手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003

[20] Swimm K, Reichenauer G, Vidi S, et al. Gas pressure dependence of the heat transport in porous solids with pores smaller than 10 μm [J]. *Int. J. Thermophys.*, 2009, 30: 1329-1342

[21] 张向宇. 实用化学手册 [M]. 北京: 国防工业出版社, 1986

[22] Feng J, Feng J, Zhang C. Thermal conductivity of low density carbon aerogels [J]. *J. Porous Mater.*, 2011, doi: 10.1007/s10934-011-9504-7

[23] Hrubesh L W. Lightweight, high strength carbon aerogel composites and method of fabrication [P]. US Patent, 20030134916A1, 2003

[24] 秦仁喜,沈军,吴广明,等. 碳气凝胶的常压干燥制备及结构控制 [J]. *过程工程学报*, 2004(4): 429-433

[25] 王金凤,王朝阳,唐永建,等. 对苯二酚-甲醛碳气凝胶的制备 [J]. *强激光与粒子束*, 2005, 17: 1709-1711

[26] 黄常刚,王朝阳,唐永建,等. 间苯三酚-甲醛气凝胶的制备及氢吸附性能研究 [J]. *功能材料*, 2007, 38: 787-794

[27] 吴丁财,刘晓方,符若文. 碳气凝胶及其有机气凝胶前驱体的吸附性能 [J]. *新型炭材料*, 2005, 20: 305-311

[28] Feng J, Feng J, Zhang C. Shrinkage and pore structure in preparation of carbon aerogels [J]. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2011, 59: 371-380

[29] 刘斌,邹万峰,詹万初,等. 一种纤维复合碳气凝胶材料及其制备方法 [P]. 中国专利, CN101698591A, 2009

(编辑 任涛)