

综 述

气凝胶材料的研究进展及其在航空航天领域的应用

吕璐涛^{1,2},杨宗霖^{1,2},刘 伟^{1*},鹿现永^{2*}

(1. 青岛科技大学高分子科学与工程学院, 青岛 266000; 2. 北京航空航天大学化学学院, 北京 100191)

摘要:气凝胶材料是由聚合物分子链或纳米粒子组成的一种三维纳米骨架结构的多孔材料,它具有低密度、高孔体积、高孔隙率和大比表面积等结构特点,表现出优异的光、热、声、电和力学等特性。气凝胶这种轻质材料能够很好地代替金属材料,在隔热保温、电磁屏蔽、能量储存和基体骨架等航空航天领域具有广泛的应用前景。本文介绍了气凝胶最新研究进展及其在航空航天领域应用,并且展望了气凝胶在该领域的潜在应用和未来发展方向。

关键词:气凝胶; 航空航天; 轻质材料; 隔热保护; 电磁屏蔽

引言

气凝胶是 20 世纪 30 年代初,由 Kistler 用超临界干燥法首次制备,它是由胶体粒子或高聚物相互聚集成纳米多孔网络结构,并在孔隙中充满气态分散介质的一种高分散固态材料,其固相和孔隙结构均为纳米尺度^[1]。国际纯化学与应用化学联合会(IUPAC)将气凝胶定义为“以气体为分散相的微孔固体凝胶”。气凝胶材料通过常压干燥、冷冻干燥或者超临界萃取等过程能够得到,其目的是将凝胶中的液体蒸发并替换成气体成分,并保持其凝胶态网络的三维多孔纳米材料。气凝胶材料具有低密度、比表面积大、孔隙率高等特点,使其具有耐高温、低热导率、低折射率和低声传播速度等特殊的热、光、电、声性能^[2~7]。气凝胶是世界上密度最低的固体材料之一,可应用在许多领域(见图 1),作为六类超材料之一,是近年来材料研究的热点。

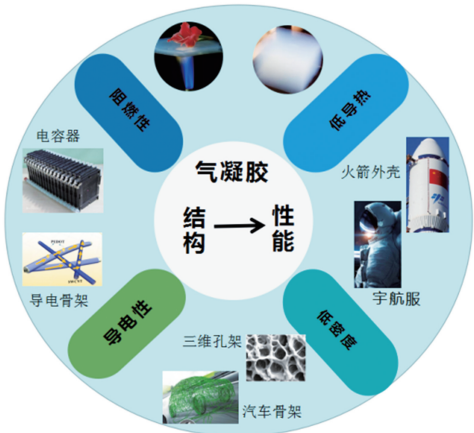


图 1 气凝胶的应用领域
Figure 1 Application of aerogels

10. 14028/j. cnki. 1003-3726. 2022. 04. 002
收稿:2021-02-18;修回:2021-08-16;
基金项目:国家自然科学基金(51873004)资助;
* 通讯联系人:刘伟,E-mail: qdlorin@qust. edu. cn,鹿现永,E-mail: xylu@buaa. edu. cn.

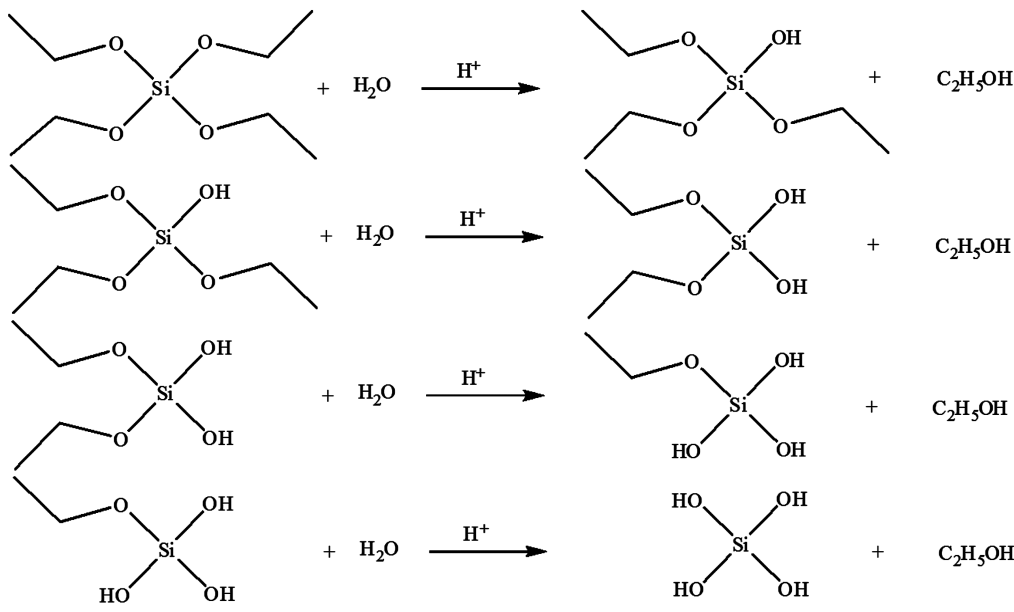
航空航天是目前最有影响的科学技术领域,航空航天材料的研究成就体现国家科学技术的进步。飞行器工作时会受到重力、起飞和降落、发动机震动带来的非常规载荷,这就要求航空航天材料具备低密度、高硬度、耐高温、低导热的特性。气凝胶低重量、低导热、高硬度的特点符合航空航天领域的应用要求^[8]。近年来复合轻质材料已经逐步替代传统金属材料,气凝胶材料密度小,可以有效通过减重减少能量的消耗。本文将对气凝胶材料的最新研究进展及其航空航天领域的应用进行总结,并对未来气凝胶在该领域的应用进行展望。

1 气凝胶的制备

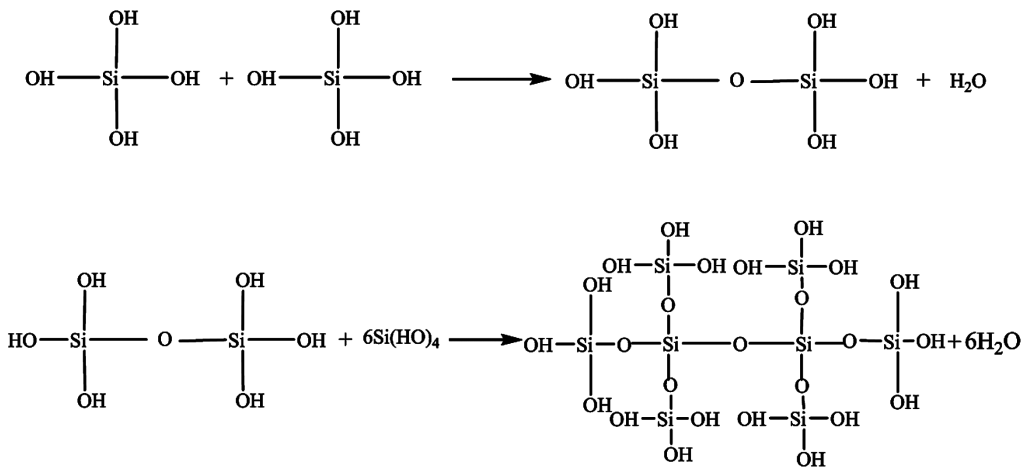
1.1 凝胶法制备湿凝胶

气凝胶的制备过程主要分为两个过程:第一是用溶胶-凝胶方法制得凝胶,该过程是合成气凝胶的第一步,同时也是制备气凝胶的核心过程,它决定了气凝胶的网络结构、孔隙率等参数。该过程通常是在前驱体催化剂(酸或碱)的作用下先在溶液中水解,然后水解产物之间缩聚形成溶胶或者胶体颗粒。本文以正硅酸四乙酯($C_8H_{20}O_4Si$, TEOS)为例,介绍凝胶溶胶的原理。

其水解过程可以表示为:



缩聚过程为:



TEOS 首先分级进行水解反应,然后水解产物之间进行缩聚,形成胶体颗粒或者溶胶。水解和缩聚都需要酸或碱的催化。酸性催化剂下缩聚反应较慢,而碱性条件下缩聚反应较快,反应的快慢决定了凝胶的形态结构(溶胶粒子的大小和交联程度)^[1]。

1.2 湿凝胶的干燥

通过干燥(超临界干燥、亚临界干燥、冷冻干燥及常压干燥)将水凝胶内的液态物质替换为空气最终制得气凝胶^[8]。常用的干燥手段是常压干燥(ambient pressure drying,简称 APD)、冷冻干燥(freeze drying)和超临界干燥(supercritical liquid drying,简称 SCLD)。

常压干燥常用于制备疏水性气凝胶,是一种新型制备工艺,其步骤包括多次溶剂置换和疏水性修饰。原理是将凝胶用疏水基团改造,防止凝胶表面的硅羟基相互粘结,提高弹性,同时采用能降低表面张力的溶剂,将凝胶里的液体置换出来,然后常压下干燥形成气凝胶。该方法操作简单,不需要昂贵的设备,但是收缩过程中产生的应力会使气凝胶开裂,影响气凝胶的性能。

冷冻干燥技术是指将水凝胶置入真空冷冻环境下,使凝胶中的液体结成固态,降低材料中液体产生的应力,然后水凝胶内部的冰直接升华成气体。该方法操作简单,但是低温下水变成冰,体积会发生膨胀,易造成气凝胶“塌陷”,得到的气凝胶孔径大、分布不均匀,样品多为粉末状,不利于气凝胶的进一步应用。

超临界干燥是一种制备多孔材料方法。第一步将反应得到的水凝胶用醇或丙酮等溶剂将水置换出来,然后在密闭的空间中对气凝胶进行加热加压处理,使凝胶骨架机构间的流体逐渐达到超临界状态^[9],在恒温条件下缓慢的“放气”,使处于超临界状态下的流体转变成气体流出凝胶骨架,最终得到三维网络结构气凝胶(常用的几种溶剂参数见表 1)。超临界流体兼具液体和气体的性质,没有气液接触面,没有表面张力,这种方法避免了胶体体积收缩而造成的骨架结构破坏,得到孔径分布均匀的气凝胶,该方法是合成 SiO₂ 气凝胶最常用的方法。气凝胶制备的简单过程如图 2 所示。

表 1 常用超临界溶剂的参数(1996 American Chemical Society 版权许可)^[9]
Table 1 Parameters of conventional supercritical solvents
(Reprinted with permission from Ref. [9]; Copyright 1996 American Chemical Society.)

溶剂	临界温度/(℃)	临界压力/(MPa)
甲醇	240	7.9
乙醇	243	6.3
丙酮	235	4.7
水	374	22.1
二氧化碳	31	7.3

2 气凝胶材料研究进展

气凝胶材料按照组成可分为氧化物气凝胶、有机气凝胶、碳气凝胶、金属气凝等^[8]。下面,本文按上述分类对气凝胶的最新研究进展进行总结。

2.1 氧化物气凝胶

氧化物气凝胶属于气凝胶中发展最为成熟的,兼具气凝胶和氧化物的特点,在气凝胶轻质、多孔的基础上赋予了氧化物的优良性能。气凝胶最早是由美国斯坦福大学 Kistler^[10] 研究团队制备的,该课题组采用盐酸水解水玻璃的方法制备了世界上第一块 SiO₂ 气凝胶。后来 Kistler 研究团队还制备了 Al₂O₃、ZrO₂、WO₃ 等其它多种氧化物气凝胶材料^[11]。目前,已经被研究出来的氧化物气凝胶有 SiO₂、Al₂O₃、TiO₂、SnO₂、ZrO₂、Cr₂O₃ 等^[12~17]一元氧化物气凝胶以及复合气凝胶。氧化物气凝胶具有轻质、耐高温、

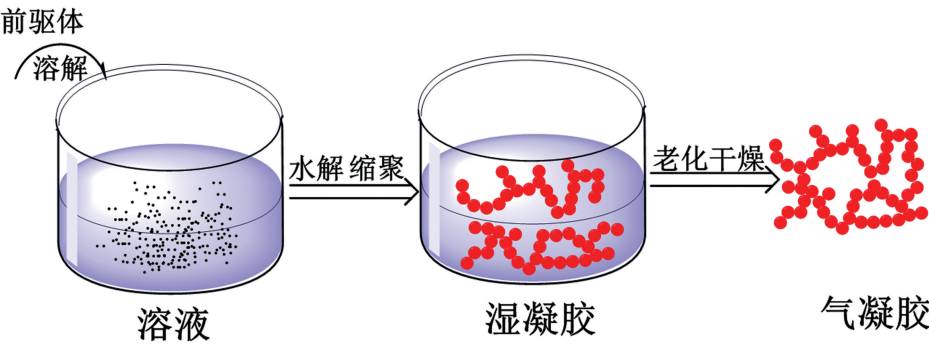


图 2 气凝胶的制备过程
Figure 2 Preparation of aerogels

高效隔热的特点,适应于航天飞行器、导弹等领域。

SiO₂ 气凝胶是最常见的氧化物气凝胶(见图 3),SiO₂ 气凝胶孔隙率非常高,与其它隔热材料相比热导率非常低,具有优异的隔热和耐热特性,广泛应用于隔热领域。然而 SiO₂ 气凝胶机械性能较差,提高 SiO₂ 气凝胶的机械性能是当前 SiO₂ 气凝胶的主要研究内容。Huang 等^[18]采用溶胶-凝胶法成功制备了玻璃纤维增强 SiO₂ 气凝胶,热导率为 26mW/(m·K),弯曲模量达到 11.94MPa。Wen 等^[19]通过快速凝胶方法制备出纤维为增强体的 SiO₂-ZrO₂ 复合气凝胶,该气凝胶热导率低至 23.5mW/(m·K),抗压强度能达到 0.82MPa。界面疏水性对二氧化硅气凝胶的影响特别重要,疏水的关键就是将表面的亲水基团变成疏水基团。Li 等^[20]以正丙基三乙氧基硅烷为共水解剂,经常压干燥制备了一种具有超疏水性的气凝胶,接触角高达 153°,弹性模量从 0.21MPa 提升到 0.35MPa。

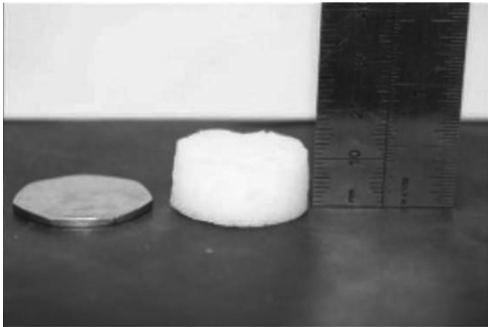


图 3 二氧化硅气凝胶样品照片(2018 John Wiley & Sons, Inc 版权许可)^[2]
Figure 3 Photograph of silica aerogel sample
(Reprinted with permission from Ref. [2]; Copyright 2018 John Wiley & Sons, Inc.)

Al₂O₃ 气凝胶熔点高达 2000℃,是一种性能优异的隔热材料。Al₂O₃ 气凝胶通常是用金属铝醇盐经水解缩聚反应,再经过超临界干燥得到,但是这种方法得到的气凝胶在高温下容易产生开裂现象^[21]。孙雪峰等^[22]通过溶胶-凝胶法和超临界干燥制备一种锶掺杂 Al₂O₃ 气凝胶,该气凝胶能承受 1200℃ 的高温后不会产生开裂现象(见图 4),且比相同条件下纯 Al₂O₃ 气凝胶的比表面积高。Yu 等^[23]采用二氧化硅沉积法在 Al₂O₃ 骨架中引入 SiO₂,制备了热稳定性高的 Al₂O₃-SiO₂ 气凝胶(ASA),当加热温度超过 1000℃ 时,莫来石相开始出现。ASA 骨架中形成的莫来石晶须延缓了颗粒的凝聚,提高了热稳定性。

TiO₂ 气凝胶具有粒径小、孔径大的优点,是一种高活性的催化材料,可用于有机物的降解和电池电极等领域。在上个世纪 70 年代,Carey 等^[24]首次将 TiO₂ 气凝胶应用到降解污染物上,使 TiO₂ 气凝胶开始应用于环保领域。Wei 等^[25]采用超声波辅助溶胶-凝胶和真空干燥技术制备了 Sn-TiO₂ 气凝胶,气凝胶比表面积为 172m²/g,对盐酸四环素的降解效率在 30min 内可以达到 96%(见图 5)。为了进一步提

高 TiO_2 气凝胶作为光催化剂和电池电极的使用效率,他们对 TiO_2 的禁带宽度的调控进行了研究。Ramasubbu 等^[26]通过溶胶-凝胶法制备了 $\text{TiO}_2\text{-Ni-MOF}$ 气凝胶,当把它用作太阳能电池阳极材料时,最大光转换效率比纯气凝胶(6.805%)提高了约 30%(8.846%)。

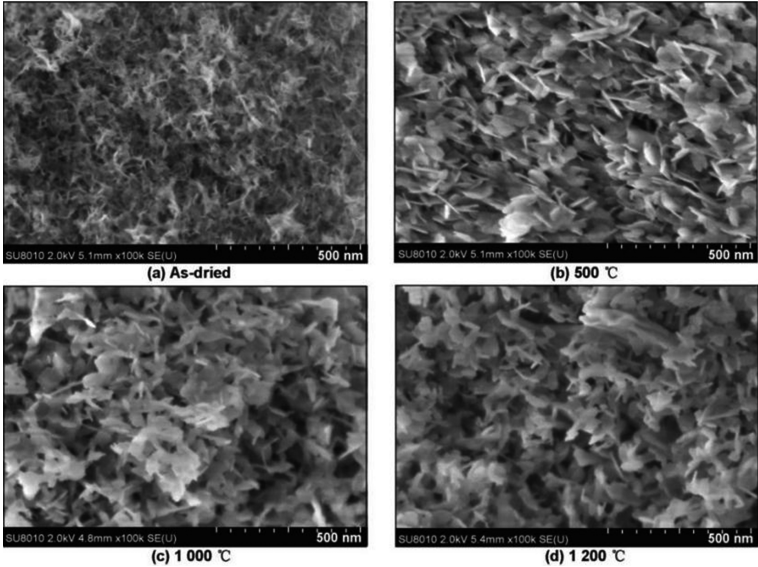


图 4 不同温度处理气凝胶后的 FESEM 图(2018《功能材料》编辑部版权许可)^[22]
Figure 4 FESEM images of aerogels treated at different temperatures (Reprinted with permission from Ref. [22]; Copyright 2018 Editorial office of *Journal of Functional Materials*)

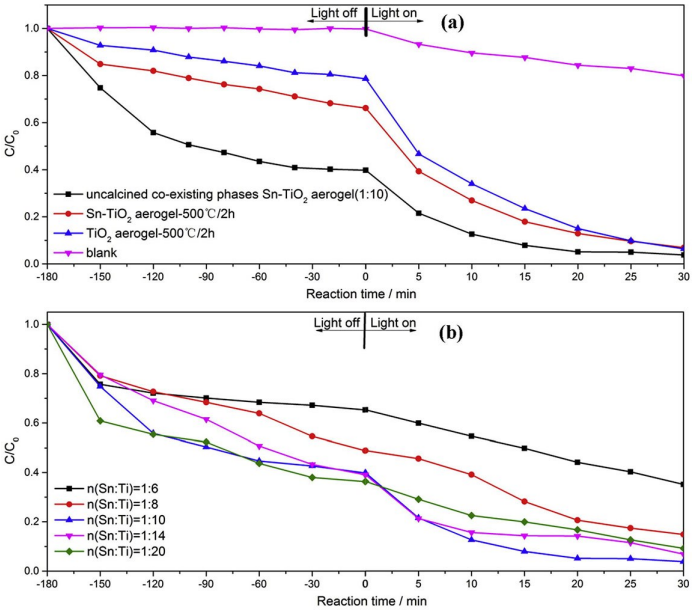


图 5 对盐酸四环素的吸附和光催化降解
(a)不同的煅烧和未煅烧样品;(b)不同的 Sn : Ti 摩尔比样品(2018 Elsevier B. V,Inc. 版权许可)^[25]
Figure 5 The adsorption and photocatalytic activities towards tetracycline hydrochloride degradation
(a) different calcined and uncalcined samples; (b) different molar ratios of Sn:Ti samples
(Reprinted with permission from Ref. [25]; Copyright 2018 Elsevier B. V,Inc.)

ZrO_2 是一种具有高熔点和高稳定性的物质, ZrO_2 气凝胶也被认为是最有前途的高温隔热材料。

Stocker 等^[27]在 1995 年首次以正丁氧基锆为原料通过溶胶凝胶法制备了 ZrO_2 气凝胶,此后 ZrO_2 气凝胶作为隔热材料开始应用在隔热领域。然而 ZrO_2 气凝胶存在高温下结构退化的现象,会产生多孔结构的损坏和表面积显著减小等问题。Wang 等^[28]以三乙氧基乙烯基硅烷(VTES)和巯基琥珀酸(MSA)为原料,制备了一种新型气凝胶,与纯 ZrO_2 气凝胶相比,该气凝胶具有更好的热稳定性,在 600°C 空气中煅烧后形状仍保持不变,当温度上升到 1000°C 时,比表面积保持在 $53.4\text{m}^2/\text{g}$ 。

2.2 有机气凝胶

1987 年,Pekala 课题组^[29]以间苯二酚和甲醛为原料,在碱性条件下经溶胶-凝胶过程和超临界干燥法首次制得有机单体气凝胶,人们对有机气凝胶的研究也从此展开。有机气凝胶包括聚合物基气凝胶和生物质基气凝胶。

聚合物基有机气凝胶是以高聚物分子通过与胶体粒子之间以氢键或范德华力相结合而形成的具有多孔网络结构的有机化合物^[30]。到目前为止,已报道的聚合物有机气凝胶材料还有聚氨酯、聚酰亚胺、聚脲、聚吡咯和聚间苯二胺等^[31~34]。

聚氨酯(PU)气凝胶是在 1998 年合成的。Biesmans^[35]以 CH_2Cl_2 为溶剂、芳香化异氰酸盐(DNR)为反应剂,经过超临界 CO_2 干燥得到聚氨酯气凝胶,并且研究了固体含量对溶胶-凝胶转变时透明度的影响(见图 6),后来研究人员又从不同的方向去改善聚氨酯气凝胶,扩大气凝胶的应用。Teymouri 等^[36]将多壁碳纳米管(MWCNT)加入到聚氨酯中,采用冷冻干燥法得到 PU-MWCNT 智能纳米复合气凝胶,与纯气凝胶相比,纳米复合气凝胶的储能模量和回收率分别提高了 180% 和 42%。这种智能柔性纳米复合气凝胶具有重要的应用价值,它将聚合物气凝胶、智能化和纳米技术三大研究领域交叉一起,对未来气凝胶加入智能化领域提供了新思路。

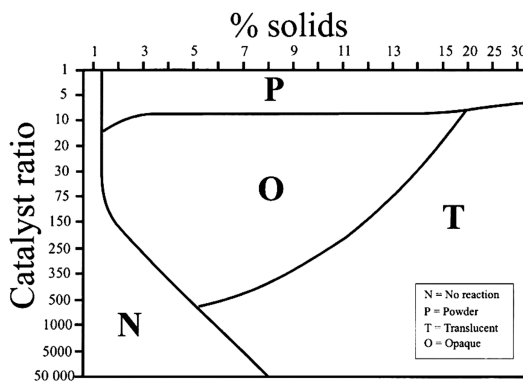


图 6 溶胶-凝胶的物理性质控制(1998 Elsevier Science B. V, Inc. 版权许可)^[35]

Figure 6 The appearance of the sol-gel (Reprinted with permission from Ref. [35];

Copyright 1998 Elsevier Science B. V, Inc.)

聚酰亚胺(PI)气凝胶具有优异的耐热性能,可作为隔热材料,其主链上含有酰亚胺环和苯环基团,在高温下酰亚胺环的部分先分解开环,避免了主链的断裂,同时苯环的存在使其具有较好的机械性能,因此其具有优异的力学性能和热稳定性。聚酰亚胺制备方法有一步法和两步法两种,同样聚酰亚胺气凝胶也可采用这两种方法制得。Mosanenzadeh 等^[37]通过控制齐聚物与不同二酐单体的聚合,合成了具有特定纳米结构组装的双骨架聚酰亚胺气凝胶(见图 7),与先前报道的聚酰亚胺气凝胶相比,双主链气凝胶的导热系数降低了 40%,达到 $19.7\text{mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$,压缩模量为 1.64MPa ,密度相对较低($0.068\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)。Yang 等^[38]通过静电纺丝和冷冻干燥技术制备超疏水可压缩聚偏氟乙烯-聚酰亚胺(PVDF-PI)纳米纤维复合气凝胶。PVDF 纳米纤维和 PI 纳米纤维分别起到疏水纤维骨架和机械支撑骨架的作用,形成了具有良好机械柔性的坚固三维骨架。即使在 100% 相对湿度(80°C)下,PVDF-PI 气凝胶仍具有 $48.6\text{mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 的低导热性(见图 8),这优于大多数商用隔热材料。

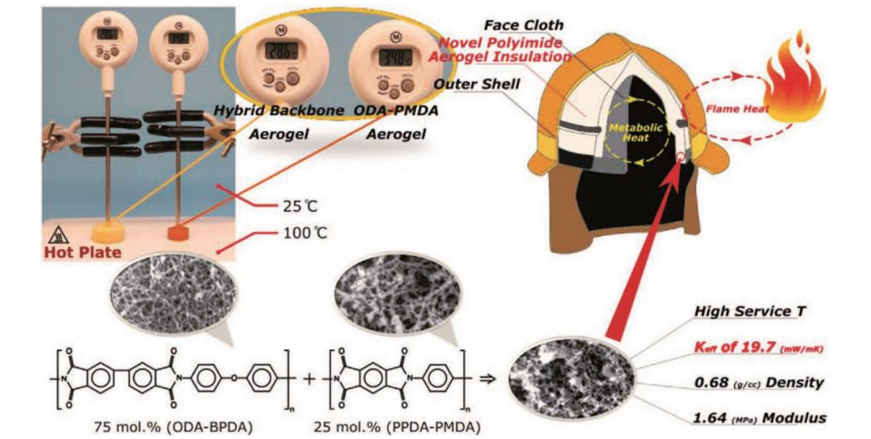


图 7 双主链聚酰亚胺气凝胶合成及网络结构的简易示意图(2020 John Wiley & Sons, Inc. 版权许可)^[37]
Figure 7 The facile schematic of double backbone polyimide aerogels synthesis as well as network structure
(Reprinted with permission from Ref. [37]; Copyright 2020 John Wiley & Sons, Inc.)

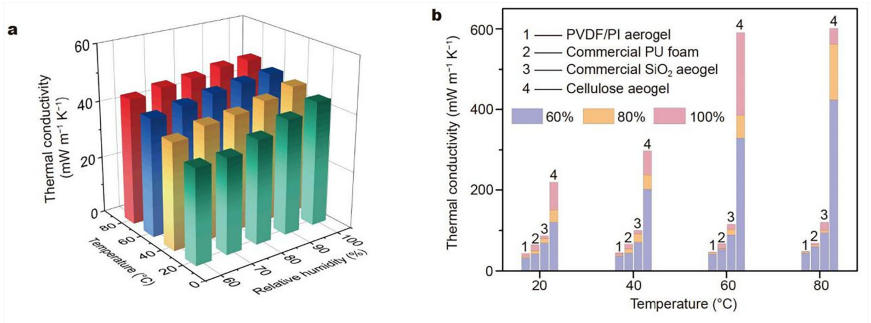


图 8 PVDF-PI 气凝胶在极端潮湿条件下的隔热性能
(a)PVDF-PI 气凝胶在不同温度和相对湿度下的导热性能;
(b)PVDF-PI 气凝胶、PU 泡沫、SiO₂ 气凝胶和纤维素气凝胶在不同温度和相对湿度下的导热性
(2020 科学出版社版权许可)^[38]

Figure 8 Thermal insulating properties of the PVDF-PI aerogel in extremely humid conditions
(a) Thermal conductivity of the PVDF-PI aerogel at different temperatures and RH; (b) Thermal conductivity of the PVDF-PI aerogel, commercial PU foam, commercial SiO₂ aerogel and cellulose aerogel at different temperatures and RH
(Reprinted with permission from Ref. [38]; Copyright 2020 Science Press)

聚吡咯(PPy)是一种导电聚合物,在电磁吸收材料和电容器中有许多应用。Xie 等^[39]用 Fe(NO₃)₃ 氧化吡咯单体合成了一种超轻超弹三维纳米网络气凝胶,该气凝胶骨架由纳米级和微米级的聚吡咯片晶构成,填充率仅为 7%,而最大吸收带宽为 6.2GHz,电磁吸收性能优越。Liang^[40]制作了一种轻质、有弹性的 PPy 气凝胶,能够承受 70%的压缩形变,在多次压缩加载-卸载循环后,电阻变化($\Delta R/R_0$)依然高度稳定(见图 9)。

由于有机气凝胶的聚合物主体多样、分子量大,可以更好的对聚合物有机气凝胶进行分子设计,调控其物理化学性能。但是聚合物基气凝胶回收困难,并且制备过程中会用到许多有毒溶剂,污染大的缺点使聚合物有机气凝胶难以大规模生产。现在亟需改变制备方法,提高其可回收性。

生物质基有机气凝胶包括纤维素气凝胶、壳聚糖气凝胶、藻酸盐气凝胶、淀粉气凝胶、蛋白质气凝胶以及木质素气凝胶等^[41~46]。生物质有机气凝胶具有良好的生物相容性,在生物医疗和环境保护等领域具有较好的应用。

纤维素气凝胶是一种独特的天然材料,作为药物载体在生物医学领域具有巨大的应用潜力。由于纤

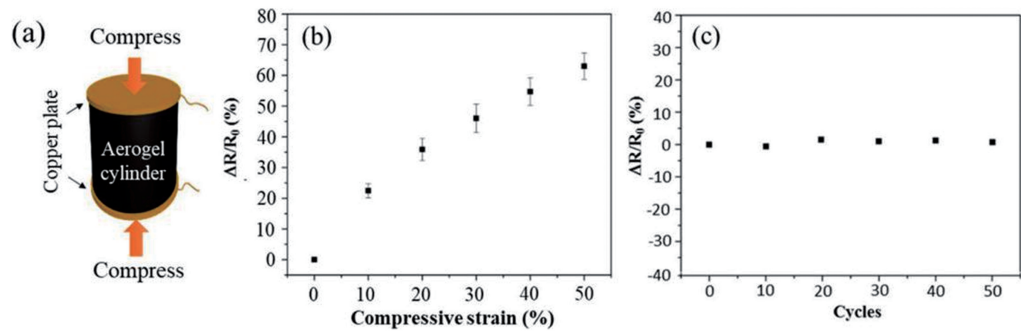


图 9 (a)夹在两个铜板电极之间的 PPy 纳米管气凝胶气缸示意图在 $\epsilon=50\%$ 时,阻力变化($\Delta R/R_0$)与压缩应变(b)和压缩恢复循环(c)的函数关系图(2018 American Chemical Society 版权许可)^[40]

Figure 9 (a) Schematic illustration of a PPy nanotube aerogel cylinder sandwiched between two copper plate electrodes. Plot of resistance changes ($\Delta R/R_0$) as a function of compression strains (b) and compressive-recover cycles (c) at $\epsilon=50\%$ (Reprinted with permission from Ref. [40]; Copyright 2018 American Chemical Society.)

纤维素气凝胶具有极高的比表面积、吸湿性和溶胀性,它可以通过物理吸附达到最大载药量。Bnandar 等^[47] 制备了一种纤维素气凝胶,该气凝胶体在体内具有良好的漂浮性和粘附性,是一种成功的胃滞留给药系统。Wang 等^[48] 用 Ca^{2+} 作为交联剂,制备了壳聚糖-羧甲基纤维素-氧化石墨烯复合气凝胶,该气凝胶能够实现可控的药物释放,对癌症治疗具有重大意义。Meng 等^[49] 报道了一种纤维素-壳聚糖复合气凝胶(SCECS),气凝胶表面壳聚糖自组装成许多微米直径的颗粒,形成与荷叶的微观形貌相似的结构,具有超疏水性,水接触角为 156° ,它对甲苯的吸附量可达 10g/g ,并且是一种优秀的油水分离材料,油水混合物过滤前原始乳液为乳白色,经过 SCECS 的过滤,溶液变透明,光学显微镜下可明显看到过滤效果(见图 10)。

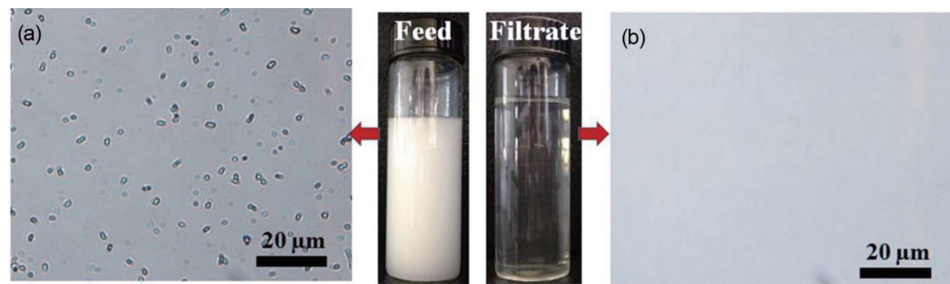


图 10 过滤前(a)和过滤后(b)甲苯乳液中水的照片

(2017 The Korean Fiber Society and Springer Science Business Media Dordrecht, Inc. 版权许可)^[49]

Figure 10 Photographs of water-in-toluene emulsion before (a) and after (b) filtration

(Reprinted with permission from Ref. [49]; Copyright 2017 The Korean Fiber Society and Springer Science Business Media Dordrecht, Inc.)

也有研究者对聚合物有机气凝胶和生物有机气凝胶的复合材料进行了研究。Zheng 等^[50] 分别以聚酰亚胺气凝胶和壳聚糖气凝胶作为阳极和阴极,制备了一种摩擦生电的纳米发电机。气凝胶的高孔隙率和孔内巨大静电感应使得发电机的电压达到了 60.6V ,电流为 $7.7\mu\text{A}$,可以使二极管发光。

有机气凝胶的硬度虽然不及氧化物气凝胶和金属气凝胶,但是其弹性和柔韧性强,在宇航服等穿戴领域应用广泛。有机气凝胶内部具有碳主链构成的网络结构更有利于电子的传递^[40],在近几年出现的智能穿戴和航天设备的传感器组件等方向都具有广泛的应用。

2.3 碳气凝胶

碳气凝胶包括金刚石、碳纳米管和石墨烯气凝胶等。碳气凝胶具有密度小、比表面积大等优点,并且

是一种导电性的气凝胶。2011年, Pauzauskie 等^[51]在激光加热金刚石砧槽形成的高压高温气氛中合成了金刚气凝胶。随着碳纳米管和石墨烯成为材料领域的研究热点, 碳纳米管复合气凝胶和石墨烯气凝胶开始被制备出来^[52~56]。与传统的气凝胶在结构上有所不同, 上述两种气凝胶材料并不是颗粒聚集形成多孔网络, 而是纳米管之间相互交缠或石墨烯片直接堆积成网孔结构。

碳纳米管是一种密度小, 六边型结构连接的一维纳米材料, 具有优异的电学、力学和化学性能。Senokos^[57]在碳纳米管生长过程中直接从气相中提取气凝胶, 制备了一种多功能透明柔性电容器, 超级电容器具有 $1370\text{kW}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的功率密度、高透射率(约 70%)、长时间循环期间的高电化学稳定性(>94% 的电容保持率超过 20000 次循环)以及承受重复 180° 弯曲变形。与基于石墨烯、碳纳米管和 rGO 的透明超级电容器相比, 它表现出 1~3 个数量级的显著增强。这些特征主要来自于碳纳米管长径比大的结构特征, 这使得材料表现为块体导体, 而不是长径比受限的渗滤网络。Tang 等^[58]制备了不同碳纳米管含量的壳聚糖-羧化碳纳米管复合气凝胶(CS-CCN), 可用于水溶液中铀(VI)的高效去除, 并且研究发现 CCN 的加入可以明显地提升气凝胶的力学性能和吸附能力。

石墨烯气凝胶具有低密度、高导电率和高介电损耗等优点。石墨烯基材料与其它的一些传统的电极材料比较而言, 在能量的储存和释放循环过程中, 能够表现出许多新颖的特征和机制。Li 等^[59]通过对石墨烯气凝胶进行机械压缩, 使其内部微观结构由胞状变为层状(见图 11), 该气凝胶具有较高的电导率(181.8S/m)和电磁干扰屏蔽性能(厚度为 2.5mm 时, X 波段为 43.29dB , 99.99% 以上的电磁波被吸收)。Zhu^[60]报道了一种简单的三维多孔 CoO/RGO 复合气凝胶的合成方法。CoO/RGO 阳极在 1.0A/g 电流密度下 700 次循环后, 放电比容量为 $726.1\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ (见图 12)。Shi^[61]通过简单的液氮冲击冷却方法制备了具有独特涡旋片连体结构的石墨烯-碳纳米管气凝胶(GCA), 然后与 MoSe_2 复合, 构建了具有层次结构的石墨烯-碳纳米管- MoSe_2 复合的材料(GCA- MoSe_2), 该材料是一种高效的无铂析氢反应(HER)电催化剂, 具有 113mV 的起始电位和 68mV 的塔菲尔(*Tafel*)斜率。

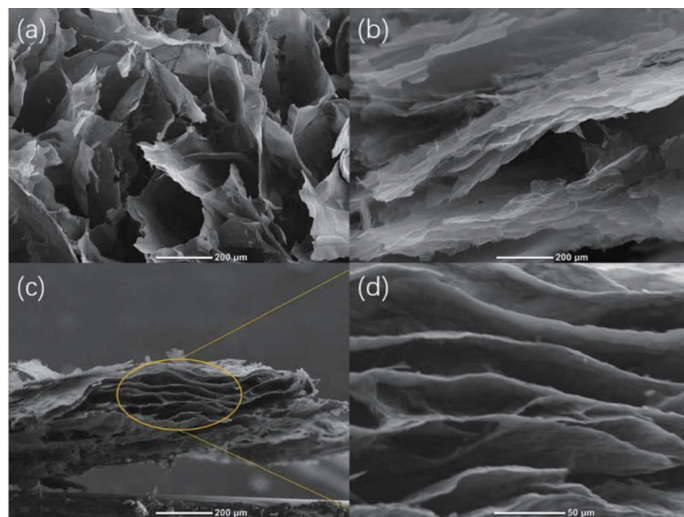


图 11 TGA-C100%(a)、TGA-C40%(b)、TGA-C5%(c,d)垂直方向的 SEM 图像

(2020 American Chemical Society 版权许可)^[59]

Figure 11 SEM images of TGA-C100% (a), TGA-C40% (b), TGA-C5% (c, d) in height
(Reprinted with permission from Ref. [59]; Copyright 2020 American Chemical Society.)

石墨烯和碳纳米管气凝胶在电磁屏蔽领域具有广泛的应用前景。碳气凝胶的多孔、多层的结构和导电性能, 使其在电磁波吸收表现出独特的介电性能, 为未来新型电磁屏蔽材料的研发提供了材料储备。

2.4 金属气凝胶

金属气凝胶的纳米网络骨架是由金属组成, 它能够将金属的特性(导电、热导以及可加工性等)与气

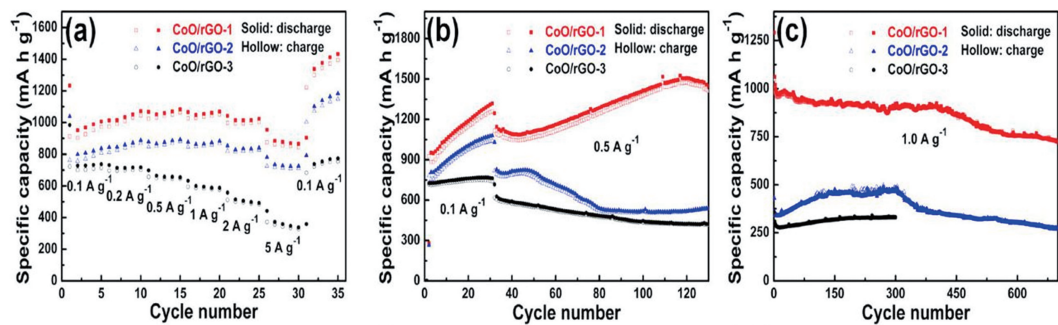


图 12 (a) 电流密度为 0.1~5.0 A/g 时的速率能力; (b, c) CoO/RGO-1、CoO/RGO-2 和 CoO/RGO-3 阳极在 0.1、0.5 和 1.0 A/g 下的循环性能(2020 American Chemical Society 版权许可)^[60]

Figure 12 (a) Rate capability at current densities ranging from 0.1 A/g to 5.0 A/g; (b, c) cycling performances at 0.1, 0.5, and 1.0 A/g of CoO/RGO-1, CoO/RGO-2, and CoO/RGO-3 anodes (Reprinted with permission from Ref. [60]; Copyright 2020 American Chemical Society.)

凝胶的特性(如高比表面积、超轻以及高孔隙率等)相结合,这就赋予金属气凝胶更多的性能,同时又可以扩展气凝胶的应用领域。

金属气凝胶主要是通过凝胶贵金属纳米颗粒合成的。大多数金属气凝胶是先采用柠檬酸钠作为稳定剂,NaBH₄ 还原贵金属前驱体(如 AgNO₃、HAuCl₄、PdCl₂ 或 H₂PtCl₆)来制备柠檬酸包覆的单金属纳米颗粒制成分散液^[62]。然后采用旋转蒸发或离心设备对分散液进行浓缩,将浓缩后的分散液置于高温环境中,或添加如乙醇等去稳定剂来诱发凝胶^[63]。通过这种方法可以制作出许多单一重金属气凝胶和多金属气凝胶。Shi 等^[64]首次通过动力学控制的电流置换反应将 Pd 固定在 Au₂Cu 金属水凝胶表面(见图 13)。Au₂Cu@Pd 金属气凝胶的质量活性比市售 Pd 提高了 11.6 倍,稳定性好,300 次电位循环后仍保持 90% 的质量活性。金属气凝胶由于具有连续的导电网络骨架,因此在电催化领域具有很大的潜力。现如今金属气凝胶已经从醇类的电催化逐渐向光电催化和电催化还原二氧化碳等领域拓展,为解决航空航天中面临的环境污染和能源问题带来巨大的帮助。

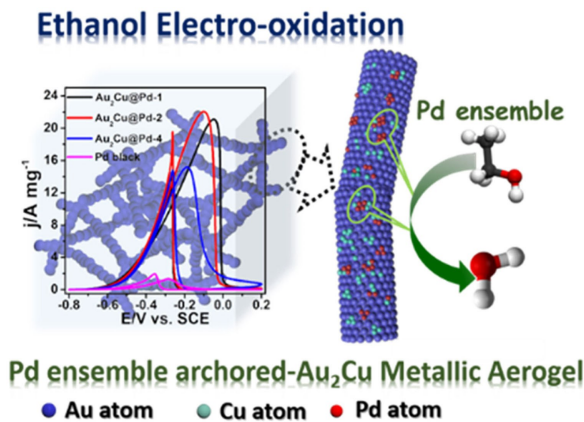


图 13 在冰浴条件下,通过向 Au₂Cu 双金属气凝胶中添加[PdCl₄]²⁻进行自发电置换反应前后 Au₂Cu 原子表面差异的示意图(2018 Elsevier, Inc. 版权许可)^[64]

Figure 13 Schematic illustration of the difference of Au₂Cu atomic surface before and after galvanic replacement reaction *via* the addition of [PdCl₄]²⁻ into the Au₂Cu bi-metallic aerogels under ice bath (Reprinted with permission from Ref. [64]; Copyright 2018 Elsevier, Inc.)

3 气凝胶材料在航空航天领域的应用

3.1 隔热材料

由于航空航天飞行器时速很大,飞行时机体外壳会受到巨大的空气阻力的摩擦,机体表面的温度会迅速升高,飞行器的内部工作原件在高温下长时间运行会损耗使用寿命并且有易燃的危险,为了保护飞行器的安全,就要选用一种优异的隔热材料阻挡来自机体表面的热量传入机体内部。并且选用一种重量小的高效隔热材料对降低飞行器载荷、减少燃料消耗、延长飞行的距离等具有重要意义^[65]。当前航空航天领域常用的几类隔热材料主要是酚醛树脂、气凝胶、纤维毡、玻璃纤维等(见图 14),气凝胶多孔材料由于其极低的导热系数和密度被认为是理想的隔热材料^[65]。

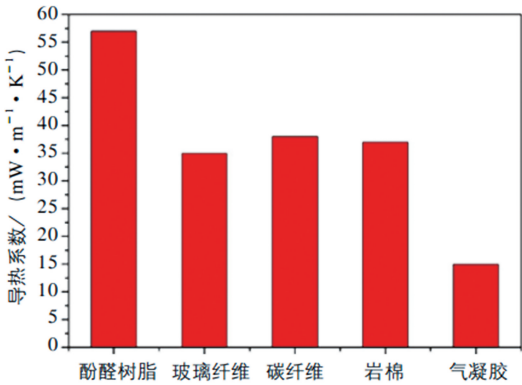


图 14 不同材料的导热系数(2016《高分子材料科学与工程》编辑部版权许可)^[65]
Figure 14 Thermal conductivity of different materials(Reprinted with permission from Ref. [65];
Copyright 2016 Editorial Office of *Polymer Materials Science & Engineering*)

Zhang 等^[66]采用共凝胶方法制备了一种具有分层多孔结构的高效隔热阻燃二氧化硅/聚酰亚胺(SiO₂/PI)纳米复合气凝胶(见图 15),25℃下表现出 31.1~41.6mW/(m·K)的低导热系数,同时该材料具有疏水性(水接触角为 120°~127°)和阻燃性能,避免了温度过高带来的易燃危险。

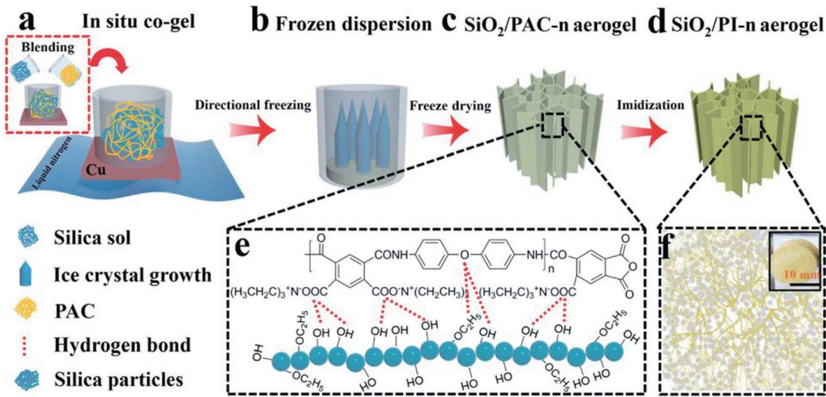


图 15 原位共凝胶法制备 SiO₂/PI-n 纳米复合气凝胶的示意图(2020 The Royal Society of Chemistry 版权许可)^[66]
Figure 15 Schematic illustration of preparation of SiO₂/PI-n nanocomposite aerogels using in situ co-gel method, directional freeze drying, and imidization(Reprinted with permission from Ref. [66]; Copyright 2020 The Royal Society of Chemistry)

SiO₂ 气凝胶的优异性能来自于独特的三维网络结构。该三维网状结构的强度低、网状骨架之间连接力相对较弱,这就使得 SiO₂ 气凝胶很难去承受较大的载荷力,基体机械性能差,并且气凝胶在长时间的高温使用下也会产生晶型转变及烧结,二氧化硅颗粒会脱落,而航空航天领域的工作环境大多是高温

环境,因此,研究耐高温、高强度的 SiO₂ 气凝胶显得尤为重要。Liu 等^[67]制备了一系列 ZrO₂/SiO₂ 杂化气凝胶,掺入莫来石纤维毡层后,热稳定的 ZrO₂/SiO₂ 复合气凝胶在 600、800 和 1000℃时的热导率分别为 26、37 和 58mW/(m·K)(见图 16),并且具有非常低的热收缩率。Dou 等^[68]以静电纺 SiO₂ 纳米纤维(SNFs)和 SiO₂ 纳米颗粒气凝胶(SNAs)为基体,SiO₂ 溶胶为高温纳米胶,设计并合成了一种具有层次结构的纳米二氧化硅纤维气凝胶(HNAs)。该气凝胶具有超低导热系数 23.27mW/(m·K)(室温)(见图 17)、在-196~1100℃的温度范围内具有弹性(见图 18)和形状可控的综合机械性能。

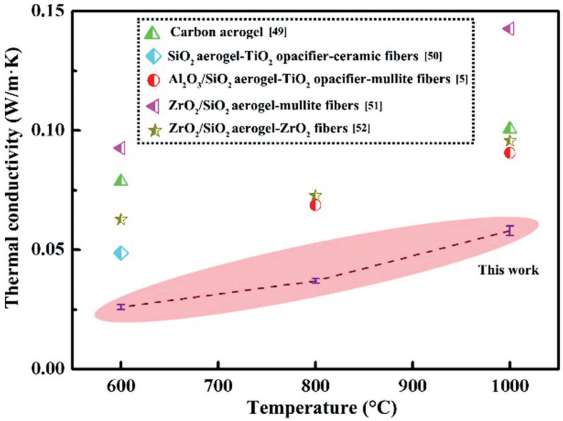


图 16 ZrO₂/SiO₂ 气凝胶-莫来石纤维复合材料的热导率及基准研究(2019 American Chemical Society 版权许可)^[67]
Figure 16 Thermal conductivities of PAZ-PO-14 ZrO₂/SiO₂ aerogel-mullite fibers composite and benchmark study
(Reprinted with permission from Ref. [67]; Copyright 2019 American Chemical Society.)

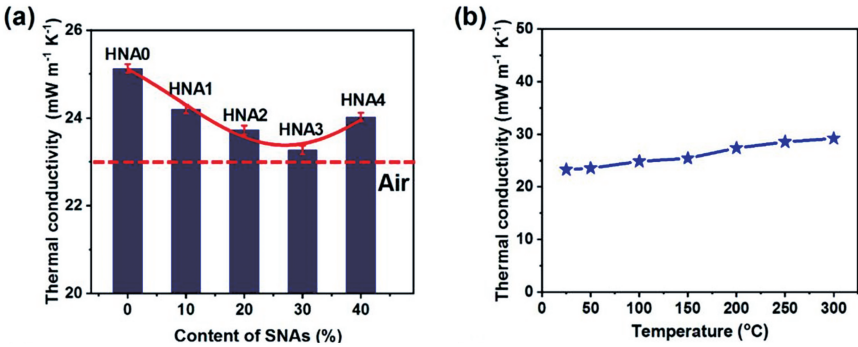


图 17 (a)HNA 的导热系数;(b)HNA₃ 在不同温度下的热导率(2019 American Chemical Society 版权许可)^[68]
Figure 17 (a) The thermal conductivities of the HNAs; (b) the thermal conductivities of the HNA₃ at different temperatures (Reprinted with permission from Ref. [68]; Copyright 2019 American Chemical Society.)

气凝胶是未来载人火星任务的舱外活动服的热绝缘材料。大部分有机气凝胶链含有苯环,具有较好的耐热性、机械性能,并且在几千帕范围内压缩模量较高,与传统的二氧化硅气凝胶相比,有机聚合物气凝胶具有优异的韧性,适合制作航空航天服。Feng 等^[69]以 4,4'-二氨基二苯醚和 3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐为原料,与 1,3,5-三氨基苯氧基苯交联,制备了用于低密度隔热材料聚酰亚胺气凝胶,该气凝胶热导率随温度、气压的变化如图 19、20 所示。Qin 等^[70]用氧化石墨烯和聚酰亚胺(PI)制备了一种具有各向异性的隔热性能 RGO/PI 纳米复合气凝胶,径向导热系数为 12mW/(m·K)。利用该材料制成航空用的手套、防护服和御寒靴(见图 21),可以应对宇宙中温度极低的环境。

3.2 电磁屏蔽材料

雷达探测成为战机的主要威胁。为降低雷达探测,科学家一般通过在机身涂上一层高效吸收电磁波

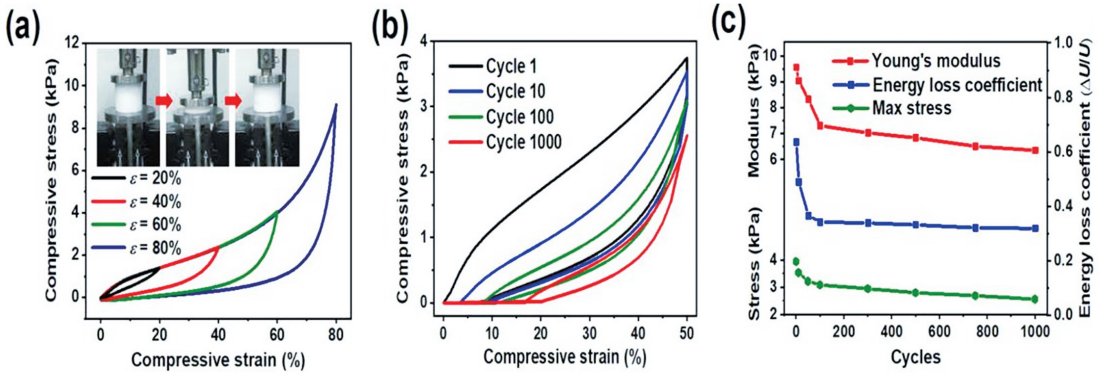


图 18 (a)随着振幅增加,加载-卸载循环期间的压缩 σ - ϵ 曲线;(b)压缩为 50% 的 1000 周疲劳试验;(c)杨氏模量、能量损失系数和最大应力与压缩循环的关系
(2019 American Chemical Society 版权许可)^[68]

Figure 18 (a) Compressive σ versus ϵ curves during loading-unloading cycles with increasing amplitude; (b) a 1000-cycle fatigue test with compressive of 50%; (c) Young's modulus, energy loss coefficient, and maximum stress versus compressive cycles(Reprinted with permission from Ref. [68]; Copyright 2019 American Chemical Society.)

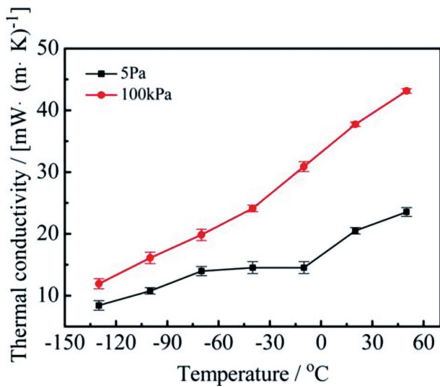


图 19 聚酰亚胺气凝胶在 N₂(■)和 CO₂(○)气氛中不同温度下的热导率
(2016 American Chemical Society 版权许可)^[69]

Figure 19 Thermal conductivity of polyimide aerogels at different temperatures in N₂(■) and CO₂(○) atmospheres (Reprinted with permission from Ref. [69]; Copyright 2016 American Chemical Society.)

的物质。目前“轻、强、薄”吸波材料是该领域研发的趋势。气凝胶材料具备的三维网状结构恰恰满足上述新型材料的要求。

石墨烯作为一种二维碳基材料,具有密度低、比表面积大、导电性好等优点,在电磁波吸收方面受到科学家的关注。Chen^[71]采用绿色、简单、可扩展的共沉淀工艺制备了纤维素/RGO/Fe₃O₄气凝胶。Fe₃O₄的加入可以提高气凝胶的阻抗水平,从而提高电磁波吸收效率。含有 8%(wt)RGO 和 15%(wt)Fe₃O₄的纤维素/RGO/Fe₃O₄气凝胶在 8.2~12.4GHz 范围内的电磁屏蔽效能为 32.4~40.1dB,而且厚度仅为 0.5mm。Zhang^[72]采用两步自组装方法制备了用于高性能微波吸收材料的三维多孔 RGO/聚苯胺复合气凝胶。其氢键和静电相互作用,使聚苯胺纳米片均匀分布在 RGO 上,形成聚苯胺导电网络。独特的三维互连多孔网络、聚苯胺导电网络以及聚苯胺纳米片的协同效应使聚苯胺纳米片具有优良的电磁波吸收性。当聚苯胺填充为 3%时,最大反射损耗达到-48dB。

为了进一步适应航空航天领域的极端条件,研究者对提高电磁屏蔽材料的耐热性和力学性能做了大量研究。Liang 等^[73]以茄子为碳源,制备了一种多孔结构的 SiC 气凝胶,这种气凝胶具有电磁吸收、隔热

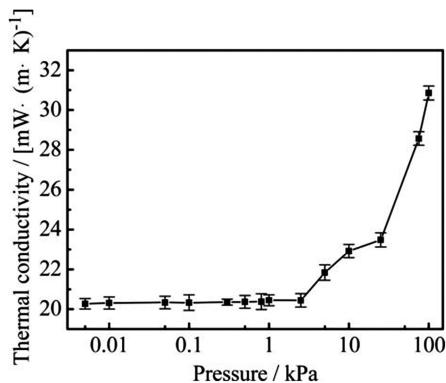


图 20 聚酰亚胺气凝胶热导率与气压的关系(2016 American Chemical Society 版权许可)^[69]

Figure 20 Relationship between thermal conductivity of polyimide aerogels and air gas pressures
(Reprinted with permission from Ref. [69]; Copyright 2016 American Chemical Society.)

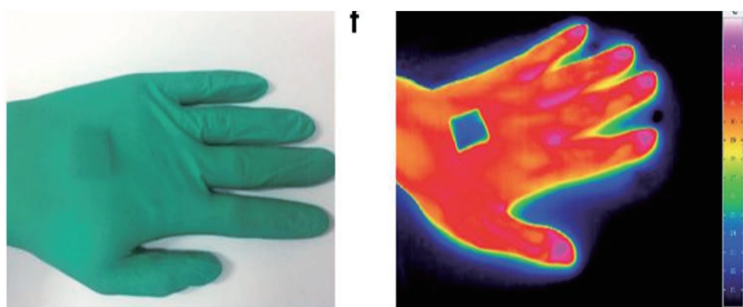


图 21 RGO/PI 纳米复合材料作为一种柔软耐磨的手套隔热填料(2019 The Royal Society of Chemistry 版权许可)^[70]

Figure 21 RGO/PI nanocomposite as a flexible and wearable thermal insulation filler in a glove
(Reprinted with permission from Ref. [70]; Copyright 2019 The Royal Society of Chemistry)

和优异机械性能结合的协同效应。当 SiC 气凝胶的密度为 $0.076\text{g}/\text{cm}^3$ 、厚度为 2.0mm 时,其有效吸收带为 4.0GHz ,其最小反射损耗可达 -43dB 。纳米纤维的加入也使 SiC 气凝胶具有 $3.5\text{mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 的低导热系数和 2.12MPa 的高应力,其抗压能力是碳模板的 50 倍。Yu 等^[74]制备的低密度($0.076\text{g}/\text{cm}^3$)聚酰亚胺/石墨烯复合气凝胶具有 $26.1\sim 28.8\text{dB}$ 的高电磁干扰屏蔽效能。复合气凝胶在氮气中的初始分解温度在 546°C 以上,表现出良好的热稳定性(见图 22)。

3.3 储能装置材料

飞行器飞行时除了需要消耗燃料供应飞行外,还需要储能系统供应设备的运行。微型化和超轻量化是现代能源储存系统面临的新挑战,而气凝胶超低密度的特性就可以解决超轻化的需求,减少飞行器工作时的燃料消耗。

石墨烯是一种独特的二维碳纳米材料,它具有优异的导电能力和大的比表面积。石墨烯气凝胶高效的锂离子存储机制和巨大的假电容贡献,在能源领域占有重要的地位。Yang 等^[75]制作了一种碳纳米纤维/还原型氧化石墨烯气凝胶电极,以该气凝胶为电极的电容器在 $0.5\text{A}/\text{g}$ 的电流密度下表现出非常高的比电容($398.47\text{F}/\text{g}$),高于之前报道的大多数纤维素基超级电容器的比电容。同时,在 $5\text{A}/\text{g}$ 电流密度下,10000 次循环后,电容保持率高达 99.77% (见图 23)。Zhao^[76]研究了一种超弹性电容器,使用 $0\sim 1.5\text{mm}$ 厚的单壁碳纳米管(SWCNT)气凝胶修饰氧化锰(MnO_2)作为独立电极,在 50% 压缩恢复后仍保持非常高的电容和电化学稳定性(见图 24)。

除了具有高比电容的特点,具有优异机械性能的气凝胶可以确保在更极端的环境下使用,保证设备的安全。Chen^[77]将高碘酸钠改性淀粉纳米晶(DASNCs)引入石墨烯中,制备了多功能杂化气凝胶。

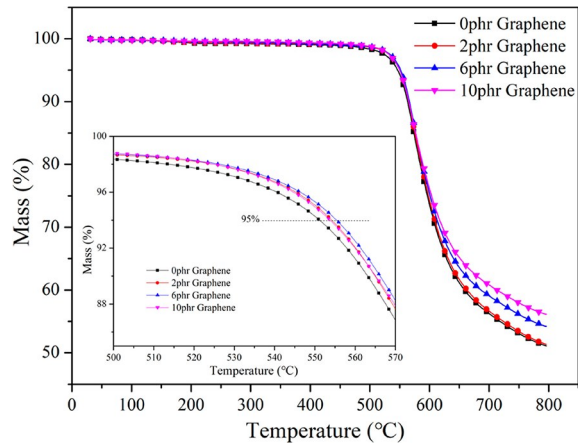


图 22 不同石墨烯含量的 PI/石墨烯复合气凝胶(PAA 浓度=5%(wt))的 TGA 曲线
(2020 American Chemical Society 版权许可)^[74]

Figure 22 TGA curves of PI/graphene composite aerogels (PAA concentration=5%(wt)) with different graphene contents
(Reprinted with permission from Ref. [74]; Copyright 2020 American Chemical Society.)

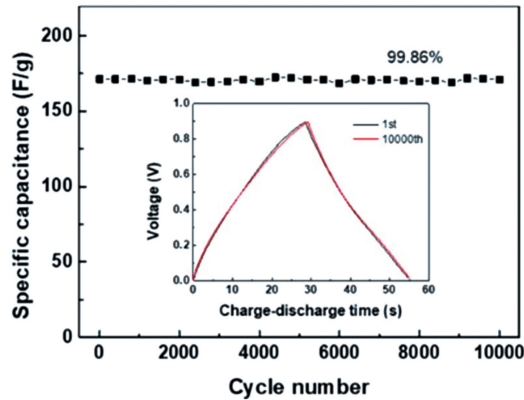


图 23 CTRGO10-750 在 10000 次循环中的循环稳定性,插图是第 1 个周期和第 10000 个周期 GCD 曲线
(2020 American Chemical Society 版权许可)^[75]

Figure 23 Cyclic stability in 10000 cycles and the inset is the GCD curves of the 1st and 10000th cycle
(Reprinted with permission from Ref. [75]; Copyright 2020 American Chemical Society.)

DASNCs 与 RGO 之间的键包括氢键和化学键,使气凝胶具有更强的机械强度。Li 等^[78]用 Fe(NO₃)₃ 氧化吡咯单体合成了一种超轻的(密度 8mg/cm³)聚吡咯气凝胶。该气凝胶作为锌离子电池的阴极材料具有 1.5Ω/cm² 的超低内阻,能够改变因为电阻过高而导致倍率下降的问题。该电极在 64.0W·h/kg 的能量密度下,水性锌离子电池具有 11.7kW/kg 的高功率密度,比其它的水性电池和超级电容器性能高。同时锌离子电池在 1000 次弯曲后仍可保持 80.3% 的容量。

3.4 基体材料

气凝胶材料和传统的金属材料相比,具有轻质的优点,有望在航空航天的基体材料领域逐步代替传统金属材料。飞行器的天线的轻质基板、着陆操作的充气结构和许多器件的基体材料采用气凝胶代替可以降低降低飞行器重量、节约能源。

Wang 等^[79]以聚乙烯醇(PVA)、生物基植酸(PA)和蒙脱土(MMT)为原料,制备了一种物理、化学双交联的气凝胶,是目前为止机械强度最高的气凝胶。气凝胶由 PVA 与 PA 之间的化学交联结构域和 PVA、PA 与 MMT 之间的物理交联域构成互穿网络,其超高压压缩模量为 41.9MPa,能承受自身 110 万倍

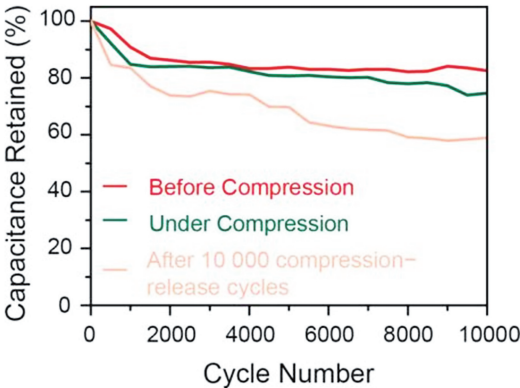


图 24 MnO_2 修饰石墨烯包覆 SWCNT 气凝胶在压缩前、50% 压缩和 10000 次压缩-释放循环后的电容保持率, 电流密度为 1A/g, 超过 10000 次充放电循环(2017 American Chemical Society 版权许可)^[76]

Figure 24 Capacitance retention of MnO_2 -decorated graphene-coated SWCNT aerogels before compression, under 50% compression, and after 10000 compression-release cycles to 50% strain at a current density of 1A/g over 10000 charge-discharge cycles (Reprinted with permission from Ref. [76]; Copyright 2017 American Chemical Society.)

的重量。Zhang 等^[80]将柔性 $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 纳米纤维与 $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ 基质相结合, 制备了具有各向异性、层状结构的 $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 纳米纤维气凝胶。该气凝胶表现出优异的机械压缩性, 其应变高达 90%, 极限应力高达 1100kPa, 在应变为 60% 时具有 1000 次循环压缩的高抗疲劳性能(见图 25)。此外, 该气凝胶具有超弹性、高达 1300℃ 的耐火性、低导热性和高温隔热性能, 不仅具有金属材料的强度, 同时具备低密度的特点, 是一种优异的轻质高强航空基体材料。

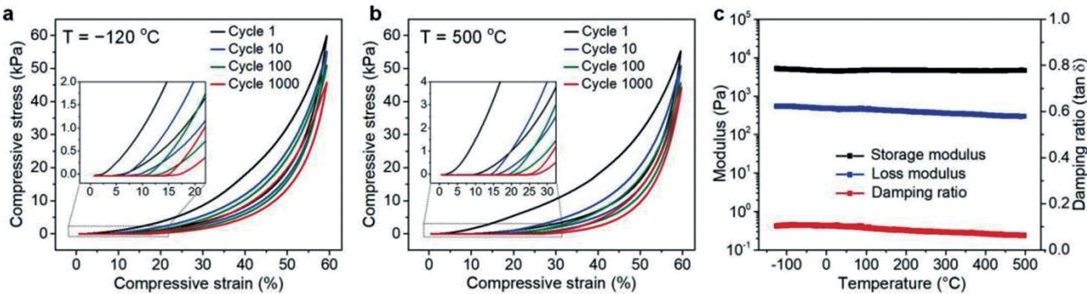


图 25 气凝胶的温度不变超弹性(a) -120°C 和(b) 500°C 条件下气凝胶的 1000 次循环疲劳试验 (c) -120 至 500°C 温度下气凝胶的粘弹性特性(储能模量、损耗模量和阻尼比)

(2020 American Chemical Society 版权许可)^[80]

Figure 25 Temperature-invariant superelasticity of the aerogels. 1000 cyclic fatigue test of the aerogels at (a) -120°C and (b) 500°C . (c) Viscoelastic properties (storage modulus, loss modulus, and damping ratio) of the aerogels at temperatures from -120°C to 500°C (Reprinted with permission from Ref. [80]; Copyright 2020 American Chemical Society.)

透明气凝胶比常用的有机玻璃质量小、隔热和保温性好, 是有机玻璃的最佳替代品。Yuki^[81]通过引入一种新的非水溶胶-凝胶工艺和溶剂热处理, 成功地制备了无色、高透明的三聚氰胺-甲醛(MF)气凝胶。与传统的硅胶气凝胶相比, 透明的 MF 气凝胶具有更高的机械强度(杨氏模量提高 3 倍), 并且具有较低的导热系数为 $13\text{mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。Shimizu 等^[82]以 1,2-双(甲基二乙氧基硅烷基)乙烷(BMDEE)为原料, 制备了乙烯桥联聚甲基硅氧烷气凝胶。气凝胶由细小的胶状骨架组成, 具有高的可见光透明性和灵活的抗压缩变形性能。与聚甲基倍半硅氧烷(PMSQ)气凝胶相比, EBPMS 气凝胶在三点弯曲模式下表现出更高的弯曲强度和断裂应变。

4 总结与展望

本文从制备方法、研究进展和航空领域的应用等方面对气凝胶材料进行了总结。气凝胶材料种类多样,合成工艺逐渐形成体系,但是依然存在一些问题。(1)气凝胶高温条件下热导率增长较快;(2)气凝胶整体的机械强度相对金属材料而言还是较弱;(3)气凝胶与纤维等增强基体材料的粘结性差;(4)气凝胶的生产过程中难免会用到许多有机溶剂,造成环境污染,不利于大规模生产;(5)气凝胶难以回收利用的缺点也给可持续发展带来了困难。

气凝胶的物理化学性能来自于其独特的结构。合成过程中的结构控制、材料选择均是得到优异性能关键。因此从气凝胶合成机理出发,通过采用不同的前驱体、优化合成方法和改变加强体等方法,从分子角度去调控气凝胶结构,并且进一步揭示其结构与功能之间的关系,是拓展气凝胶功能的有效途径。近年来硫族气凝胶、钙钛矿结构气凝胶、非金属单质气凝胶和尖晶石结构气凝胶等新型气凝胶材料不断地进入人们的视野,通过对新型气凝胶结构调控,可以使气凝胶具有更优异的性能。

气凝胶的超低密度特点满足超轻航天材料的要求。气凝胶在航空航天领域的应用已从最初的隔热保温向电磁屏蔽、能量储存和基体骨架等方向发展,在航空航天领域发挥着越来越大的作用。

参考文献:

- [1] 章婷,赵春林,乐弦,贾欢欢,向军辉. 现代技术陶瓷,2018,39(1):1005~1198.
- [2] Han X,Hassan K T,Harvey A,Kulijer D,Oila A,Hunt M R C,Šiller L. Adv Mater,2018,30(23):1706294.
- [3] Hagedorn Kay,Li W Y,Liang Q J,Dilger S,Noebels M,Wagner M R,Reparaz J S,Dollinger A,Günne S,Dekorsy T,Schmidt-Mende T,Polarz S. Adv Funct Mater,2016,26(20):3424~3437.
- [4] Song J W,Chen C,J Yang Z,Kuang Y D,Li T,Li Y J,Huang H,Kierzewski I,Liu B Y,He S M,Gao T T,Yuruke S U,Gong A, Yang B. ACS Nano,2017,12(1):140~147.
- [5] Ou H H,Yang P J,Lin L H,Masakazu A,Wang X C. Angew Chem Int Ed,2017,56(36):10905~10910.
- [6] Khalily M A,Eren H,Akbayrak S,Susapto H H,Biyikli N. Angew Chem Int Ed,2016,55(40):12257~12261.
- [7] Cai B,Vladimir S,Nikolai G,Eychmüller A. Adv Mater,2018,30(33):1707518.
- [8] 吴晓栋,宋梓豪,王伟,崔艺,黄舜天,严文倩,马悦程,赵一帆,黄龙金,李博雅,林木兰,崔升,沈晓冬. 南京工业大学学报,2020,42(4):405~451.
- [9] Hanzawa Y,Kaneko K,Pekala R W. Langmuir,1996,12: 6167~6169.
- [10] Kistler S S. Nature,1931,127:741~741.
- [11] Kistler S S. J Phys Chem,1932,36:52~64.
- [12] Puthiyedath N A,Narayanan Ui K N,Peethambharan S K. Chem Eng J,2021,408:127239.
- [13] Wang X,Wu Z,Zhi M,Hong Z. J Sol-Gel Sci Technol,2018,87(3):734~742.
- [14] Luo W,Shu X,Xu B,Liu Z,Ou Z,Liu J. Arab J Sci Eng,2020,46(1):477~484.
- [15] Liao J,Zhang Y,Zhang L. J Hazard Mater,2020,387:122015.
- [16] Li H,Zhu D,Yang Z,Lu W,Pu Y. Appl Surf Sci,2019,489:384~391.
- [17] Zhang M,Wang Y,Zhang Y,Song J,Si Y,Yan J,Ma C,Liu Y T,Yu J,Ding B. Angew Chem Int Ed,2020,59(51):23252~23260.
- [18] Huang Y J,He S,Chen G N,Dai H M,Yuan B H,Chen X F. J Non-Cryst Solids,2019,505:286~291.
- [19] Wen S Y,Ren H B,Zhu J Y,Zhang L. J Porous Mat,2019,26(4):1027~1034.
- [20] Li S H,Zhang L,Li J. J Sol-Gel Sci Technol,2017,83(3):545~554.
- [21] 隗小庆,倪星元,沈军. 材料研究学报,2012,26(3):261~266.
- [22] 孙雪峰,吴玉胜,李来时,王昱征,李明春. 功能材料,2018,49(9):9078~9081.
- [23] Yu H,Tong Z,Yue S,Li X,Su D,Ji H. J Eur Ceram Soc,2021,41(1):580~589.
- [24] Carey J H,Lawrence J,Tosine H M. Bull Environ Contam Toxicol,1976,16(6):697~701.
- [25] Wei X,Cai H D,Feng Q G,Liu Z,Ma D,Chen K,Huang Y. Mater Lett,2018,228:379~383.
- [26] Ramasubbu V,Kumar P R,Mothi E M,Karuppasamy K,Kim H S,Maiyalagan T,Shajan X S. Appl Surf Sci,2019,496:143646.
- [27] Stocker C,Scheider M,Baiker A. J Porous Mat,1995,2(2):171.

- [28] Wang X, Wu Z, Zhi M, Hong Z. *J Sol-Gel Sci Technol*, 2018, 87(3): 734~742.
- [29] Pekala R W. *J Mater Sci*, 1989, 24(9): 3221~3227.
- [30] 陈颖, 邵高峰, 吴晓栋, 沈晓冬, 崔升. *材料导报*, 2016, 30(13): 55~62.
- [31] Chriti D, Raptopoulos G, Papastergiou M, Paraskevopoulou P. *Gels*, 2018, 4(3): 66.
- [32] Lee D H, Jo M J, Han S W, Yu S, Park H. *Polymer*, 2020, 205: 122879.
- [33] Saadatnia Z, Mosanenzadeh S G, Li T, Esmailzadeh E, Naguib H E. *Nano Energy*, 2019, 65: 104019.
- [34] Li Y J, Ni X Y, Shen J, Liu D, Liu N P, Zhou X W. *Acta Phys-Chim Sin*, 2016, 32(2): 493~502.
- [35] Biesmans G, Randal D, Francais E, Perrut M. *J Non-Cryst Solids*, 1998, 225: 36~40.
- [36] Teymouri M, Kokabi M, Alamdarnejad G. *J Appl Polym Sci*, 2019, 137(17): 48602.
- [37] Mosanenzadeh S G, Alshrah M, Saadatnia Z, Park C B, Naguib H E. *Macromol Mater Eng*, 2020, 305(4): 1900777.
- [38] Yang F, Zhao X, Xue T, Yuan S, Huang Y, Fan W, Liu T. *Sci China Mater*, 2021, 64(5): 1267~1277.
- [39] Xie A, Wu F, Sun M X, Dai X Q, Xu Z H, Qiu Y Y, Wang Y, Wang M Y. *Appl Phys Lett*, 2015, 106(22): 222902.
- [40] Liang W, Rhodes S, Zheng J, Wang X, Fang J. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(43): 37426~37433.
- [41] Andlinger D J, Bornkefel A C, Jung I, Schroeter B, Smirnova I, Kulozik U. *Food Hydrocolloid*, 2021, 112: 106305.
- [42] Guo S, Li H, Zhang X, Nawaz H, Chen S, Zhang X, Xu F. *Carbon*, 2021, 174: 500~508.
- [43] Wu X X, Zhang Y, Hu T, Li W X, Li Z L, Hu H J, Zhu S R, Chen W Z, Zhou C S, Jiang G B. *Int J Biol Macromol*, 2021, 167: 1211~1220.
- [44] Gong C, Ni J P, Tian C, Su Z h. *Int J Biol Macromol*, 2021, 172: 573~579.
- [45] Zou F, Budtova T. *Carbohydr Polym*, 2021, 255: 117344.
- [46] 唐伟, 刘志研, 李耀, 廖佩珊, 马睿. *科技创新与应用*, 2019, 15: 10~11.
- [47] Bhandari J, Mishra H M, Pawan K. *Int J Nanomed*, 2017, 12: 2021~2031.
- [48] Wang R, Shou D, Lv O Y. *Int J Biol Macromol*, 2017, 103: 248~253.
- [49] Meng G H, Peng H L, Wu J N, Wang Y X, Wang H, Liu Z Y, Guo X H. *Fiber Polym*, 2017, 18(4): 706~712.
- [50] Zheng Q F, Fang L M, Guo H Q, Yang K F, Cai Z Y, Meador M A B, Gong S Q. *Adv Funct Mater*, 2018, 28(13): 1706365.
- [51] Pauzauskie P J, Crowhurst J C, Worsley M A. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2011, 108: 8550~8553.
- [52] Bryning M B, Islam M F, Kikkawa J M. *Adv Mater*, 2005, 17: 1186~1191.
- [53] Hernandez Y, Nicolosi V, Lotya M, Blighe F M, Sun Z Y, Holland B, Byrne M, Niraj P, Duesberg G, Krishnamurthy S, Goodhue R, Hutchison J, Scardaci V, Ferrari A C, Coleman J N. *Nat Nanotechnol*, 2008, 3: 563~568.
- [54] Li X L, Zhang G Y, Bai X D, Sun X M, Wang E G, Dai H J. *Nat Nanotechnol*, 2008, 3: 538~542.
- [55] Liu N, Luo F, Wu H X, Liu Y H, Zhang C, Chen J. *Adv Funct Mater*, 2008, 18: 1518~1525.
- [56] Lee J H, Shin D W, Makotchenko V G, Nazarov A S, Fedorov V E, Kim Y H, Choi J Y, Kim J M, Yoo J B. *Adv Mater*, 2009, 21: 4383~4387.
- [57] Senokos E, Rana M, Vila M, Fernandez-Cestau J, Costa R D, Marcilla R, Vilatela J J. *Nanoscale*, 2020, 12(32): 16980~16986.
- [58] Tang X, Zhou L, Le Z, Wang Y, Liu Z, Huang G, Adesina A A. *Int J Biol Macromol*, 2020, 160: 1000~1008.
- [59] Li C B, Li Y J, Zhao Q, Luo Y, Yang G Y, Hu Y, Jiang J J. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12(27): 30686~30694.
- [60] Zhu T, Wang Y, Li Y, Cai R, Zhang J, Yu C, Wu J, Cui J, Zhang Y, Ajayan P M, Wu Y. *ACS Appl Nano Mater*, 2020, 3(10): 10369~10379.
- [61] Shi Y, Gao W, Lu H, Huang Y, Zuo L, Fan W, Liu T. *ACS Sustain Chem Eng*, 2017, 5(8): 6994~7002.
- [62] Bigall N C, Herrmann A K, Vogel M, Rose M, Simon P, Wilder C C, Dorfs D, Kaskel S, Gaponik N, Eychmiller A. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48(51): 9731~9734.
- [63] Li H, Gui X, Ji C, Li P X, Li Z, Zhang H Z, Zhu K. *Nano Res*, 2012, 5(4): 265~271.
- [64] Shi Q, Zhu C, Tian M, Su D, Fu M, Engelhard M H, Chowdhury I, Feng S, Du D, Lin Y. *Nano Energy*, 2018, 53: 206~212.
- [65] 沈学霖, 朱光明, 杨鹏飞. *高分子材料科学与工程*, 2016, 32(10): 1000.
- [66] Zhang X, Ni X, Li C, You B, Sun G. *J Mater Chem A*, 2020, 8(19): 9701~9712.
- [67] Liu B, Gao M, Liu X, Zhao X, Zhang J, Yi X. *ACS Appl Nano Mater*, 2019, 2(11): 7299~7310.
- [68] Dou L Y, Zhang X X, Cheng X T, Ma Z M, Wang X Q, Si Y, Yu J Y, Ding B. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(32): 29056~29064.
- [69] Feng J, Wang X, Jiang Y, Du D, Feng J. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8(20): 12992~12996.
- [70] Qin Y, Peng Q, Zhu Y, Zhao X, Lin Z, He X, Li Y. *Nanoscale Adv*, 2019, 1(12): 4895~4903.
- [71] Chen Y, Pötschke P, Pionteck J, Voit B, Qi H. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12(19): 22088~22098.

[72] Zhang L,Zhang Z,Lv Y Y,Chen X Q,Wu Z,He Y Y,Zou Y H. ACS Appl Nano Mater,2020,3(6):5978~5986.

[73] Liang C Y,Wang Z J. Chem Eng J,2019,373:598~605.

[74] Yu Z,Dai T,Yuan S,Zou H,Liu P. ACS Appl Mater Interfaces,2020,12(27):30990~31001.

[75] Yang Q,Yang J,Gao Z,Li B,Xiong C. ACS Appl Energy Mater,2019,3(1):1145~1151.

[76] Zhao Y,Li M P,Liu S,Islam M F. ACS Appl Mater Interfaces,2017,9(28):23810~23819.

[77] Chen Y,Dai G F,Gao Q Y. ACS Sustain Chem Eng,2019,7(16):14064~14073.

[78] Li X W,Xie X L,Lv R,He Y,Wang B. Energy Technol,2019,7(5):1801092.

[79] Wang H,Cao M,Zhao H B,Liu J X,Geng C Z,Wang Y Z. Chem Eng J,2020,399:125698.

[80] Zhang X X,Wang F,Dou F Y,Cheng X T,Si Y. ACS Nano,2020,14:15616~15625.

[81] Nakanishi Y,Hara Y,Sakuma W,Saito T,Nakanishi,Kanamori K. ACS Appl Nano Mater,2020,3(1):49~54.

[82] Shimizu T,Kanamori K,Maeno A,Kaji H,Nakanishi K. Langmuir,2016,32:13427~13434.

Progress of Aerogel Materials and Their Applications in Aerospace

LV Lu-tao^{1,2}, YANG Zong-lin^{1,2}, LIU Wei^{1*}, LU Xian-yong^{2*}

(1. School of Polymer Science and Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266000, China; 2. School of Chemistry, Beihang University, Beijing 100191, China)

Abstract: Aerogel material is a porous material composed of polymer molecular chains or nanoparticles. It has the characteristics of low density, high pore volume, high porosity and large specific surface area. It exhibits excellent properties of light, heat, sound, electricity and mechanics. Aerogel lightweight materials can be a good substitute for metal materials, and have wide application prospects in the field of aeronautics and astronautics such as thermal insulation, electromagnetic shielding, energy storage and body skeleton. In this review, the latest research progress of aerogels and their applications in aeronautics and astronautics have been well summarized. The potential applications of aerogels in this field and the future development direction of aerogels are also prospected.

Key words: Aerogels; Aerospace; Light weight; Thermal insulation; Electromagnetic shielding