

特约专栏

纳米超级隔热材料及其最新研究进展

胡子君, 李俊宁, 孙陈诚, 姚先周, 何凤梅

(航天材料及工艺研究所 先进功能复合材料技术重点实验室 北京 100076)

摘要: 从分析纳米隔热材料的传热机理入手, 指出微米/亚微米孔隙结构特征是决定其是否具有“超级隔热”性能的关键因素。以常温常压下热导率 $0.02 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 为目标, 利用理论计算方法获得了纳米超级隔热材料大孔隙尺寸及其所占体积分数的最大容限, 并采用 SiO_2 纳米隔热材料的测试结果进行了验证。以满足 1000°C 以上使用要求作为目标, 制备了 1200°C 下结构稳定性良好的 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合纳米超级隔热材料, 采用自行研制的超低热导率测试样机对不同温度和压力条件下的热导率进行测试, 并与石英灯加热法测评试样热导率的实验结果进行了对比。最后提出了本领域存在的其它难题, 展望了纳米超级隔热材料的未来发展潜力。

关键词: 纳米超级隔热材料; 热导率; 大孔体积分数; 热稳定性

中图分类号: O613.72 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2012)08-0025-07

Recent Developments of Nano-Superinsulating Materials

HU Zijun, LI Junning, SUN Chencheng, YAO Xianzhou, HE Fengmei

(Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, National Key Laboratory of Advanced Functional Composite Materials, Beijing 100076, China)

Abstract: Nano-porous superinsulation materials have ultra-low thermal conductivities, which depends on the micro/sub-micrometer porous structure. The macropore volume limitation is calculated and validated for silica aerogel of $0.02 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ at 20°C under atmosphere. $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ nanoporous insulation materials with high thermal stability at 1200°C have been synthesized. The thermal conductivities have been tested and compared with the quartz lamp heater experiment results. The potential development of nano-porous superinsulation materials in future is also reviewed.

Key words: nano-superinsulation material; thermal conductivity; macropore volume fraction; thermal stability

1 前言

超级隔热材料的概念, 是1992年由美国学者 A. J. Hunt 在国际材料工程大会上提出的^[1-3], 其典型特征为热导率低于同温度下静止空气的热导率。块体气凝胶材料是一类典型的超级隔热材料, 具有气固两相相互贯穿的纳米结构特点, 在常压条件下即可表现出“超级隔热”的特性。由于气凝胶隔热材料内部固体骨架的体积分数较低, 球状颗粒堆积具有“弱接触”的特点, 因此固体导热对材料表观热导率的贡献极低。气凝胶的典型孔隙尺寸仅为 $2 \sim 50 \text{ nm}$, 最可几孔径一般为 10 nm 左右, 显著小于室温下空气分子的平均自由程 (70 nm), 因此纳米孔隙中的气体分子发生碰撞传递能量受到极大限制, 气体导热的贡献也被限定在一个相对较低的水平; 通过添加辐射抑制剂等手段, 可实现对辐射传热的

抑制。纳米隔热材料对热量传递的3种途径均具有良好的抑制效果, 因此, 在常压和低真空度条件下, 表现出优异的隔热性能, 文献报道^[4-9], 常温常压下纳米隔热材料热导率最低值仅为 $0.013 \text{ W/m} \cdot \text{K}$, 远低于静止空气。

航天飞行器结构设计对防隔热结构的质量和体积要求非常严格, 质量最轻量化意味着防热结构的面密度最小, 可最大限度地降低惰性结构质量; 体积最小化意味着厚度最小, 可最大限度地保证有效载荷的装配空间。纳米超级隔热材料, 具有适中的密度范围和优异的隔热性能, 是一种理想的航天飞行器用隔热材料。然而, 在现实情况下, 通过超临界干燥获得的纳米隔热材料普遍存在裂纹等缺陷和大尺寸颗粒堆积孔, 其尺度一般在 200 nm 以上, 体积分数通常超过 50% ^[10-11]。大量存在的大尺寸孔隙明显偏离了所要求的纳米隔热材料的“理想”结构特征, 气相导热的贡献导致材料的表观热导率成倍增加, 然而, 这一点在已有的文献资料中尚未引起研究者足够的关注。本文从热导率的最小化入手, 并结

合作者对纳米隔热材料的研究成果,探讨纳米隔热材料的结构优化问题,最后提出了纳米隔热材料研究中存在的其它难题,对其应用潜力进行了展望。

2 纳米隔热材料结构特征及其传热分析

图 1 给出了典型的 SiO_2 基纳米隔热材料的多尺度结构特征^[9]。从图中可以看出, SiO_2 气凝胶的基本结构为

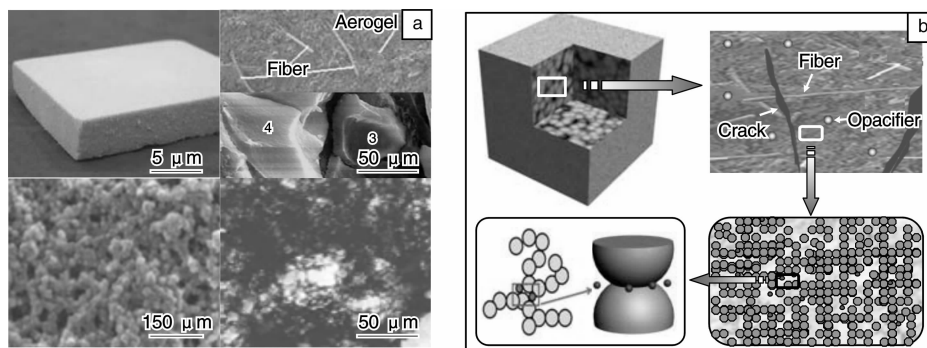


图 1 SiO_2 气凝胶隔热材料结构观测结果(a)及结构原理示意图(b)

Fig. 1 Observed result (a) and its principle schematic diagram (b) of structure of silica aerogel insulation material

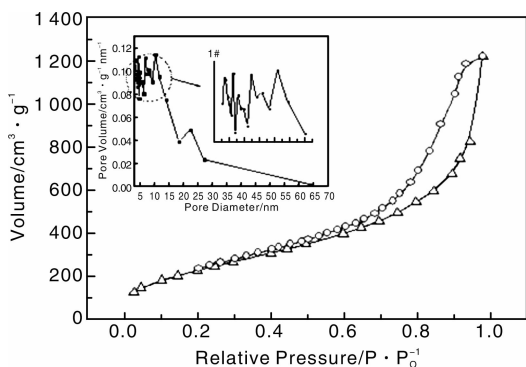


图 2 SiO_2 气凝胶材料的 N_2 吸附曲线及其孔径分布(插图)

Fig. 2 N_2 isothermal adsorption and pore-size distribution (inset) of silica aerogel

纳米隔热材料局部结构的非均匀性,也是此类材料的一个本征特性。以 SiO_2 气凝胶为例,文献[12]采用 4 因素(原料配比)3 水平(含量变化)正交实验方法(表 1)制得了一系列样品,并采用 N_2 吸附方法,对每个样品的孔径分布范围及孔容进行表征分析,其测试结果列于表 2 中。由于气体吸附方法只适合于测试孔径范围 1 ~ 100 nm 的孔隙,对于 100 nm 以上的孔隙可采用压汞的方法进行测试,但考虑到压汞方法可能对强度较低的纳米孔隙造成破坏,因此本研究采用差减法计算,获得了 100 nm 以上的大孔体积分数,计算结果一同列于表 2 中。分析表 2 的数据可以发现两个方面的问题:①典型气凝胶块体材料的孔径分布存在两极分化的现象,

球状纳米颗粒堆积形成固体骨架,气体填充在典型尺度 2 ~ 50 nm 并且相互连通的孔隙结构中,其孔隙率高达 80% 以上。纳米隔热材料的局部结构相对均匀,典型孔隙尺寸集中在 10 nm 左右,如图 2 所示;另一方面,由一次粒子团聚形成的二次粒子堆积孔,存在较宽的分布范围,表现为结构非均匀特征,在微米/亚微米尺度上,还存在着结构疏松区域和裂隙等结构缺陷。

10 nm 左右的“细孔”和 100 nm 以上的“大孔”;②“大孔”的体积分数约为 60% ~ 80%, 占据绝对优势地位。结合 SEM 观测, SiO_2 气凝胶隔热材料的“大孔”分布范围大都在 0.2 ~ 5 μm 的微米/亚微米量级。对于催化剂等用途的粉末材料来讲,由于大孔对比表面积的贡献率非常低,可以忽略不计,但是对于块体隔热材料来讲,大孔的存在,显著影响其表观热导率。

表 1 SiO_2 气凝胶制备实验设计

Table 1 Experimental design for preparation of silica aerogel

Testing No.	Factors			
	$\text{H}_2\text{O};$ TEOS	$\text{EtOH};$ TEOS	$\text{HCl};$ TEOS	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O};$ TEOS
1	1(4.5)	1(10)	1(0.000 8)	1(0.005)
2	1(4.5)	2(17)	2(0.001 3)	2(0.006)
3	1(4.5)	3(24)	3(0.001 8)	3(0.007)
4	2(5.5)	1(10)	2(0.001 3)	3(0.007)
5	2(5.5)	2(17)	3(0.001 8)	1(0.005)
6	2(5.5)	3(24)	1(0.000 8)	2(0.006)
7	3(6.5)	1(10)	3(0.001 8)	2(0.006)
8	3(6.5)	2(17)	1(0.000 8)	3(0.007)
9	3(6.5)	3(24)	2(0.001 3)	1(0.005)

在较低的温度下,固体导热和辐射传热对材料表观热导率的贡献较小,而气体导热是纳米隔热材料的最重要传热途径,对表观热导率的贡献通常超过 50%。100 nm 以上的大孔孔隙的存在,大幅度削弱了材料中纳米孔隙对气体导热的抑制作用,成为纳米隔热材料内部的“热短路”区域,显著提高了材料的表观热导率,称

表 2 SiO_2 气凝胶试样的孔结构数据
Table 2 N_2 adsorption results of silica aerogel samples

Testing No.	Appearance density/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	Measured results			Calculated results		
		Specific area $S/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	Average pore-size D/nm	Volume of total measured pores $V_j/\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	Volume of total pore $V/\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	Volume of macropore $V_k/\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	Volume ratio of macropores/%
1	0.174 1	858.9	8.814	1.893	5.289	3.396	64.2
2	0.121 4	801.0	6.958	1.394	7.783	6.389	82.1
3	0.090 7	803.7	7.341	1.313	10.571	9.258	87.6
4	0.178 1	816.8	9.474	1.935	5.16	3.225	62.5
5	0.088 8	816.6	7.938	1.621	10.807	9.186	85.0
6	0.082 7	795.5	8.411	1.673	11.637	9.964	85.6
7	0.154 0	826.5	9.101	1.881	6.039	4.158	68.9
8	0.113 0	769.7	8.308	1.599	8.395	6.796	81.0
9	0.076 9	856.3	8.75	1.873	12.549	10.676	85.1

为“微热桥”。从这个意义上讲,研究大孔尺寸分布及含量对材料热导率的影响规律,以及寻求如何降低材料大孔孔隙的体积分数,是纳米隔热材料研制者面临的主要挑战之一。

3 纳米超级隔热材料的微观结构设计思路及其实验验证

纳米超级隔热设计主要进行两个方面的工作,组分和微结构设计,组分设计也须考虑结构的稳定性和可实

现性问题,两者密不可分,需统筹考虑。由于实际材料中,材料内部的粒子堆积孔和裂纹等“大孔”结构难以避免,因此,须将“大孔”的最大容限以及如何抑制“大孔”的生成及其演化作为重点讨论内容。

作者采用与文献[12-16]相同的计算方法,提取块体气凝胶材料的典型结构特征,构建简化的球棍物理模型,如图 3 所示,研究了孔隙结构的非均匀性对热导率的影响规律。模型中的参量只考虑了气固导热耦合效应的“表观热导率”,没有考虑辐射传热的影响。计算

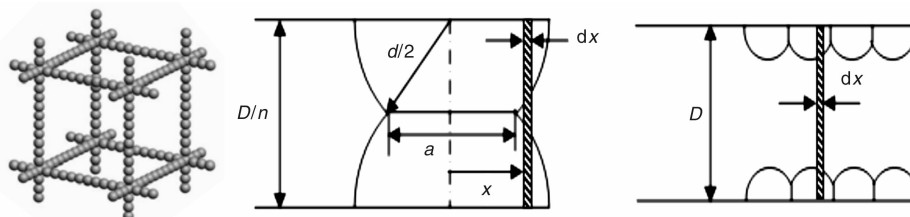


图 3 提取纳米隔热材料典型结构特征获得的简化球棍物理模型

Fig. 3 Simplified ball-par physical models of typical nano-insulation material

结果表明,纳米隔热材料的表观热导率主要取决于气体导热,特别是在气孔直径较大的情况下尤甚。以 $20^\circ\text{C}/\times 10^5 \text{ Pa}$ 下热导率 $0.02 \text{ W}/\text{m} \cdot \text{K}$ 为目标,反推“大孔”体积分数的最大容限,结果如图 4 所示。如果考虑气凝胶内部为单一尺寸的孔隙,则如图 4 中虚线所示,想要满足热导率小于 $0.02 \text{ W}/\text{m} \cdot \text{K}$ 的要求,平均孔径的尺寸必须控制在 40 nm 以下;图 4 中另外 5 条曲线是考虑了孔隙尺寸两级分化情况下的计算结果,从左到右分别是 6 、 12 、 15 、 24 、 30 nm 的“细孔”与 200 nm 的“大孔”混合存在下的计算结果。对于 6 nm 的情况,如果满足热导率小于 $0.02 \text{ W}/\text{m} \cdot \text{K}$ 的要求, 200 nm 孔隙的体积分数必须控制在 78% 以下。对于 12 、 15 、 24 、 30 nm 的情况,则大孔体积分数必须分别小于 74% 、 71% 、 56% 、 43% ,才可能满足热导率小于 $0.02 \text{ W}/\text{m} \cdot \text{K}$ 的

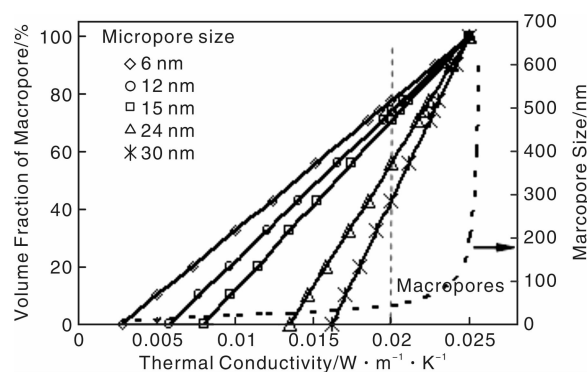


图 4 纳米隔热材料大孔体积分数与热导率的关系

Fig. 4 Effect of on thermal conductivity on macropore volume fraction for nano-insulation materials

要求。大孔尺寸进一步增大到 200 nm 以上,其计算结

果与 200 nm 没有明显差别,原因是气体导热在 200 nm 以上的大孔中趋近于一个极值(静止空气),与孔隙尺寸不再相关,只跟大孔的体积分数有关。

为验证以上观点,采用表 2 中数据计算了各样品的理论表观热导率^[12],并利用德国耐驰公司的 HFM436/3/1 型热导率测定仪对各样品进行了测试,结果对比如图 5 所示。图 5 中直线 a 为采用测试得到的平均孔径(按简化模型计算)获得的结果,直线 b 为实验测量结果,直线 c 是考虑纳米孔隙与大孔共同存在下(修正模型)计算获得的结果,为简化起见,大孔直径统一按照 200 nm 进行了归一化处理。从图 5 可以看出,采用修正模型计算获得的热导率随大孔体积分数增大而升高较快,与测试获得的热导率变化规律相同,然而,采用简化模型获得的热导率却呈现出相反的变化规律。

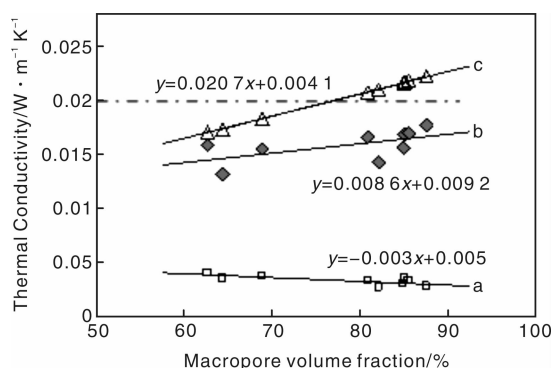


图 5 大孔对热导率影响规律的实验验证

Fig. 5 Influence of macropore volume fraction on thermal conductivity for nano-insulation materials

在表 2 中,实验测得的材料内部平均孔径分布范围在 7~9 nm 之间,属于典型的纳米隔热材料范畴,然而,由于普遍存在的大孔等非均匀结构的存在,导致热导率显著上升。将简化模型和修正模型的计算结果进行对比可以发现,后者在数值上约为前者的 4~8 倍,随着大孔体积分数的增加,其差值表现出增大的趋势。对比表 2 中的数据,可以发现,大孔体积分数与材料密度存在较好的依存关系。大孔的体积分数从 85% 降至 64%,密度则在 0.08~0.18 g/cm³ 的很宽范围变化,但是“细孔”直径及其孔容的变化范围却较小,分别处于 7~9 nm 和 1.3~1.9 cm³/g 的范围内,说明在选定实验条件下,仅依靠原材料配比(决定密度变化的主要原因在于溶剂的加入量)的变化,并没有显著改变材料纳米尺度的基本结构特征。密度变化引起热导率大的改变主要在于 200 nm 以上的“大孔”体积分数,其可能的原因在于干燥过程中材料的收缩开裂和颗粒堆积孔的不同。需要注意的是,在实验选定的范围内,材料密度越高,

其大孔体积分数越低,理论预测的热导率相对较低。

还有一点需要说明,目前国际上尚未形成超低热导率的测试标准,现行的国家、行业/企业标准方法,并不适用于测试具有超低热导率的纳米隔热材料。各研究者的测试结果存在较大偏差,甚至有时出现高温测试结果低于常温的异常现象,目前较为常用的是采用石英灯加热直接测试其隔热性能的做法。国家支持的一项 973 项目中,包含了开发低气压条件下测试超低热导率的研究内容,后面将进行简单的介绍。前述测试结果只能作为参考,因此并未针对热导率测试结果进行详细的讨论。

4 纳米超级隔热材料的制备

纳米隔热材料的固体骨架对表观热导率的贡献率低,其热导率主要取决于辐射和气体导热的贡献;适当增加密度有利于降低体系内的大孔体积分数,可进一步降低气体导热的贡献。

从降低材料的综合热导率出发,须考虑辐射抑制剂的选用问题。从提高使用温度和结构强度的角度出发,还须考虑组分的耐热极限与增强纤维的种类及其分布和取向问题。实验表明,选用颗粒型辐射抑制剂有好的抑制效果。研究过程中,辐射抑制剂颗粒从吸收率、反射率、折光率等方面考虑,筛选了几十种成分,最后选定 ZrO₂、TiO₂、SiC 等 3 种颗粒,其粒径和含量可依据具体使用环境在 2~5 μm 和 10%~50% (质量分数)之间进行调整。对于增强纤维,主要研究了石英纤维、莫来石纤维、氧化铝和氧化锆纤维,最后选定石英和莫来石纤维,其含量和纤维取向可依据使用环境进行灵活调整。

采用溶胶-凝胶方法,单独制备 SiO₂ 和 Al₂O₃ 气凝胶隔热材料已有大量文献^[17-19],但是考虑非均匀结构对材料热导率影响的研究却鲜有报道。研究过程中,与其他研究者追求材料的轻质化和颗粒的细密化不同,本研究组重点追求纳米颗粒在空间分布的均匀性,从而降低大孔的体积分数;尽可能延长老化时间,达到稳定结构的目的,避免在干燥过程中的体积收缩和高温下的烧结;适当提高材料的密度,进一步降低大孔体积分数。采用酸碱两步催化法,制备了密度为 0.35 g/cm³ 的 SiO₂ 纳米隔热材料,其 SEM 像如图 6 所示,从图可见,其纳米颗粒相互连接形成链状骨架,颗粒直径在 10~20 nm 之间,分布较为均匀。图 7 给出了该材料的 N₂ 吸附曲线和孔径分布测试结果, SiO₂ 纳米隔热材料的 N₂ 吸附脱附曲线有明显的迟滞环,属于介孔材料的典型特征,迟滞环形状很陡,直立部分几乎平行,说明材料具

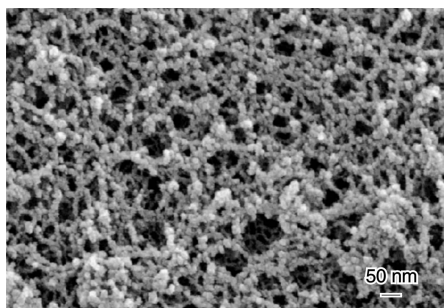
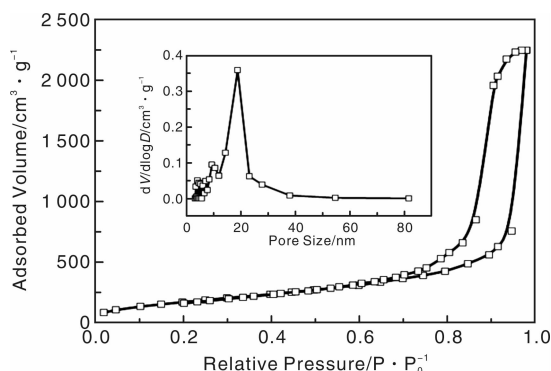
图 6 SiO_2 纳米隔热材料 SEM 照片

Fig. 6 SEM images of silica aerogel nano insulation material

有单一的孔径尺寸。BJH 孔径分布曲线(图 7 中插图)显示,其最可几孔径集中在 20 nm,比表面积为 $871 \text{ m}^2/\text{g}$,孔体积高达 $3.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。计算获得的材料大孔体积分数仅为 47%,与表 2 中的典型 SiO_2 纳米气凝胶隔热材料相比,其孔隙结构得到明显改善。

图 7 SiO_2 纳米隔热材料的 N_2 吸附曲线及孔径分布(插图)Fig. 7 N_2 isothermal adsorption and pore-size distribution distribution(inset) of silica aerogel

为进一步提高材料的使用温度,制备了 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 双组元复合纳米隔热材料。实验过程中以纳米 Al_2O_3 粉体作为 Al 源,纳米 Al_2O_3 粉体直径约为 13 nm,与 SiO_2 纳米骨架尺寸相近。 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 纳米隔热材料在 1000°C 热处理 30 min 后,其孔隙结构基本没有发生明显的变化,孔隙结构的参数如表 3 所示。计算结果表明,未经热处理样品的大孔体积分数为 46%,经过 1000°C 热处理后样品的大孔体积分数为 64%,预示着优异的隔热性能。高温下,相邻 SiO_2 纳米颗粒表面羟基发生脱水缩聚反应,导致 SiO_2 纳米颗粒烧结。加入 Al_2O_3 纳米颗粒后,降低了 SiO_2 纳米颗粒接触的机率,阻碍了 SiO_2 纳米颗粒高温下的烧结,从而提高了材料的热稳定性。为进一步提高材料的使用温度,虽然复合纳米颗粒提高了材料的热稳定性,但纳米颗粒更高温度下烧结没有得到根本的抑制。在此体系中添加烧结抑制剂后有效抑制材料的烧结,密度为 $0.45 \text{ g}/\text{cm}^3$ 的样件 1200°C 热处

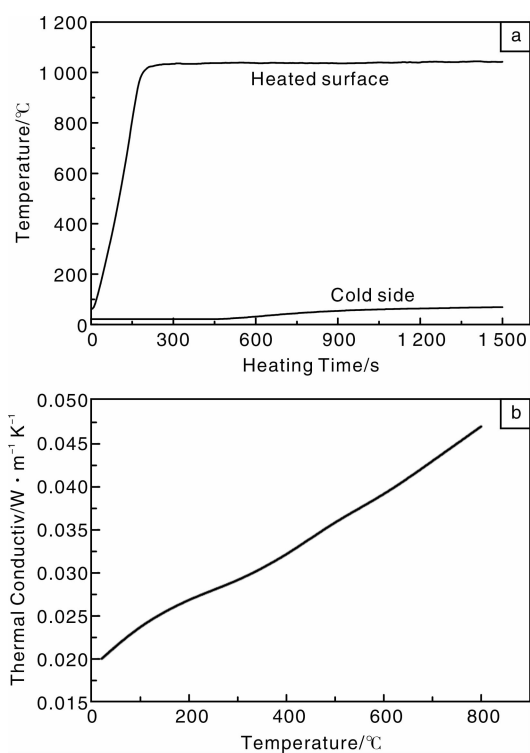
理 2 h 后平面方向线收缩率仅为 0.67%。

表 3 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 纳米超级隔热材料的孔结构Table 3 Pore structure of $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ insulation material

Samples	$S_{\text{BET}}/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_p/\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	d/nm
SiO_2 (heat treated)	400.0	1.06	8
$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	700.0	1.95	13
$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (heat treated)	505.4	1.30	11

5 纳米隔热材料的测试和评价

采用石英灯加热的方法,对 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 纳米超级隔热材料的隔热性能进行了考核评价,材料厚度为 30 mm,加热面温度 1000°C 加热 1800 s 的条件下,材料背面温度如图 8a 所示。采用 ANSYS 模拟计算方法获得 800°C 下热导率仅为 $0.047 \text{ W}/\text{m} \cdot \text{K}$,如图 8b 所示。

图 8 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 纳米超级隔热材料石英灯考核结果Fig. 8 Checking results by quartz lamp heating method for nano $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ insulation materials

如前所述,目前尚无适宜的热导率测试方法,本研究组采用自行研制的非稳态平面热源测试方法,对研制的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 双组元复合纳米隔热材料热导率进行测试,其结果如图 9a 所示。测试结果表明,该材料在 25°C 常压条件下的热导率仅为 $0.02 \text{ W}/\text{m} \cdot \text{K}$,即使在 800°C 的高温条件下,其热导率也只有 $0.034 \text{ W}/\text{m} \cdot \text{K}$,增加幅度非常小,在真空条件下,该材料的热导率表现出明显的下降趋势,例如在 $25^\circ\text{C}/10^4 \text{ Pa}$ 下其热导率仅

为 $0.012 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ (图 9a 中曲线 a 所示), 与常压下的测试结果相比下降幅度达到 40% 以上, 在 5 Pa 条件下, 甚至降至 $0.006 \text{ W/m} \cdot \text{K}$, 下降幅度达到 70%; 在 $800^\circ\text{C}/6 \text{ Pa}$ 条件下, 其热导率也仅为 $0.02 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 。初步的测试结果, 与美国推进技术实验室对相似材料的测试结果相当, 如图 9b 所示。对比用石英灯加热法测试其热导率 (图 8b) 与自行研制的非稳态平面热源测试其热导率 (图 9a) 的结果, 二者的数值随温度的变化规律基本一致, 特别是在常温常压下, 二者非常接近, 在 800°C 下, 前者为 $0.047 \text{ W/m} \cdot \text{K}$, 后者为 0.034 , 前者比后者约高 25%。在测试温度范围内, 该材料热导率远低于静止空气, 显示出“超级隔热”的特性。

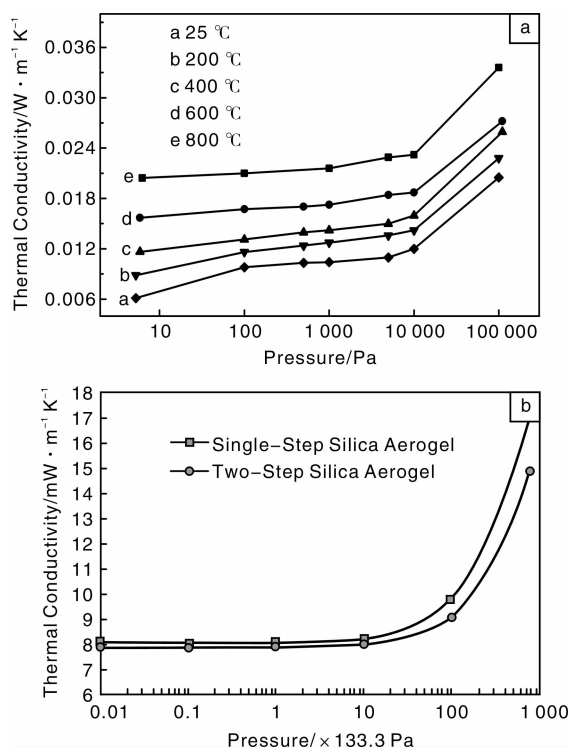


图 9 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 纳米超级隔热材料热导率与压力的关系: (a) 测试结果, (b) 美国推进技术实验室 (AITL) 相似材料测试结果

Fig. 9 Thermal conductivities of $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ nano-insulation materials: (a) test data and (b) test data from AITL

对比图 9 中不同真空度下的热导率数据, 说明在常温下气体导热对材料表观热导率的贡献比例到达 70% 以上; 对比不同温度下的热导率, 说明该材料中引入的辐射抑制剂足够有效, 热导率随温度增长的幅度相对较小。具体分析不同传热途径对材料表观热导率的贡献比例将涉及到材料组分及其发生反应后热导率随温度的变化规律、辐射抑制剂在不同温度下的响应等复杂参数, 尚需开展细致的研究工作。

6 结 语

尽管我们在纳米超级隔热材料研究领域取得了明显进展, 材料的最高使用温度达到 1200°C , 在室温和高温条件下均表现出优异的隔热性能, 而且也突破了大尺寸 (最大达 600 mm) 复杂形状部件的制造工艺技术, 但是与工程应用和技术发展的需求相比, 仍存在以下几个方面的问题亟待解决:

(1) 对纳米隔热材料传热机理的认识不足, 例如纳米颗粒以及微米尺寸的辐射抑制剂与纳米颗粒之间的辐射传热问题、气体在纳米颗粒表面吸附引起的强化传热以及与固体骨架之间的耦合传热问题等, 这将影响材料设计和微结构的控制水平。

(2) 由于纳米隔热材料中基本颗粒具有“弱接触”的特点, 导致其力学强度较低。如何解决“超级隔热”的前提下, 兼顾力学性能, 是材料研制者面临的另外一项挑战。

(3) 目前的材料体系仅限于在 1000°C 以下使用, 可满足 1200°C 及以上使用环境要求的材料体系远未达到成熟的水平。

(4) 关键原材料价高和制备工艺复杂, 导致该类材料制造成本较高, 限制了材料的应用范围。经过近 10 年的努力, 材料的制造成本从最初的万元/kg 量级已经降至几百 ~ 千元/kg, 但这与市场承受能力仍相差甚远, 研究者仍须努力降低成本以利于推广应用。

参考文献 References

- [1] Hunt A J. Aerogel: A Transparent Porous Superinsulator// ASCE. *Materials Engineering Congress* [C]. Pusloby: ASCE, 1992: 398–403.
- [2] Hunt A J. Aerogel: A High Performance Insulating Materials at 0.1bar[J]. *ASTM Special Technical Publication*, 1991, 116: 4556–4563.
- [3] Fricke J, Emmerling A. Aerogels[J]. *J Am Ceram Soc*, 1992, 75(8): 2027–2036.
- [4] Bardy E R, Mollendorf J C, Pendergast D R. Thermal Conductivity and Compressive Strain of Aerogel Insulation Blankets under Applied Hydrostatic Pressure[J]. *J Heat Transfer*, 2007, 129: 232–235.
- [5] Wei T Y, Chang T F, Lu S Y. Preparation of Monolithic Silica Aerogel of Low Thermal Conductivity by Ambient Pressure Drying [J]. *J Am Ceram Soc*, 2007, 90(7): 2003–2007.
- [6] Wei T Y, Lu S Y, Chang T F. New Class of Opacified Monolithic Aerogels of Ultralow High-Temperature Thermal Conductivities [J]. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 7424–7428.
- [7] Lee I, Stevens P C, Zeng S Q, et al. Thermal Characterization of Carbon-Opacified Silica Aerogels [J]. *J Non-Crystal Solids*,

- 1995, 186: 285 – 290.
- [8] Kuhn J, Gleissner T, Arduini-Schuster M C, *et al.* Integration of Mineral Powders into SiO_2 Aerogels [J]. *J Non-Crystal Solids*, 1995, 186: 291 – 295.
- [9] Reim M, Reichenauer G, Körner W, *et al.* Silica-Aerogel Granulate-Structural, Optical and Thermal Properties [J]. *J Non-Crystal Solids*, 2004, 350: 358 – 363.
- [10] Scherer G W. Characterization of Aerogels [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 1998, 321 (239): 76 – 77.
- [11] Reichenauer G, Scherer G W. Nitrogen Sorption in Aerogel [J]. *J Non-Crystal Solids*, 2001, 285: 167 – 174.
- [12] Yao X, Hu Z, Li J. A Theoretical Calculation of Thermal Conductivity of Silica Aerogel [C]. IAC – 09 – C2. 8. 10.
- [13] Hu Zijun (胡子君), Yao Xianzhou (姚先周), Wu Wenjun (吴文军), 轻质纳米隔热材料组织结构设计与优化控制 [J]. *Physics of Gases Theory and Applications* (气体物理 – 理论与应用), 2010, 5 (2): 175 – 180.
- [14] Zeng S Q, Hunt A, Greif R. Geometric Structure and Thermal Conductivity of Porous Medium Silica Aerogel [J]. *Journal of Heat Transfer*, 1995, 177: 1 055 – 1 058.
- [15] Liu Yusong (刘育松), Zhang Xinxin (张欣欣), Yu Fan (于帆). 纳米尺度孔隙内气体导热系数的分子动力学模拟 [J]. *Journal of University of Science and Technology Beijing* (北京科技大学学报), 2006, 28 (12): 1 182 – 1 185.
- [16] Wei Gaosheng (魏高升), Zhang Xinxin (张欣欣), Yu Fan (于帆). 超级绝热材料气凝胶的纳米孔结构与有效导热系数 [J]. *Journal of Thermal Science and Technology* (热科学与技术), 2005, 4 (2): 107 – 112.
- [17] Hrubesh L W. Aerogel Applications [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1998, 225: 335 – 342.
- [18] Poco J F, Satcher J H, Hrubesh L W. Synthesis of High Porosity, Monolithic Alumina Aerogels [J]. *J Non-Crystal Solids*, 2001, 285: 57 – 63.
- [19] Komameni S, Roy R, Selvaraj U. Nanocomposite Aerogels: The $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ System [J]. *J Mater Res*, 1993, 8 (12), 3 163 – 3 167.

电子间相互作用是石墨烯具备超性能的关键

作为一种超薄、超强、超柔和超高速的导体，石墨烯已被电子领域视为具有广泛应用的神奇材料。但要想充分发挥石墨烯的巨大潜力，科学家们首先必须了解石墨烯的超能力从何而来。据物理学家组织网 2012 年 8 月 3 日报道，美国科学家已经朝这个方向迈出了最新一步：他们的研究首次证实，石墨烯中电子间的相互作用是石墨烯具有非凡性能的关键。相关论文已发表于《自然·物理学》杂志。

电子在石墨烯中能以接近光速的速度行进，是硅材料中电子移动速度的 100 倍。由于石墨烯中的电子表现得与没有质量的极端相对论性自由电子一样，而科学家保罗·狄拉克在 1928 年用狄拉克方程描述了相对论性的电子行为，因此石墨烯中的电荷载体也被称为“狄拉克准粒子”，也就是无质量的狄拉克费米子。领导该研究的美国加州大学伯克利分校物理学家迈克尔·克罗米说：“石墨烯中的电子对带电荷杂质制造的库仑势作出的回应与传统的原子-杂质系统中非相对论性电子的表现应该极为不同。然而，直到现在，与这种极端相对论性系统有关的许多关键理论预言都还没有得到检验。”

而他带领的研究小组首次在显微尺度上观测并记录了一个门控石墨烯设备中电子和空穴是如何对库仑势作出回应的，从而为“电子间相互作用是石墨烯非凡性能的关键”的理论提供了实验支撑。他们先在最常见的半导体基底二氧化硅衬底上放置氮化硼薄片，然后在薄片上沉积一个石墨烯层，由此制成一个门控设备，并利用超高真空扫描隧道显微镜 (STM) 对门控设备进行探测。同时，他们用显微镜的尖端自动操纵钴单体在石墨烯片上构建出钴三聚体来作为制造库仑势的带电荷杂质。

超高真空扫描隧道显微镜通过记录石墨烯电子结构的空穴变化，展示了电子和空穴对库仑势作出的回应。将实验中观测到的电子-空穴不对称与理论模拟相比较，研究小组不仅能够验证相关的理论预测，而且还发现石墨烯的介电常数足够小，而这正是电子间相互作用决定了石墨烯非凡性能的佐证，并且对于理解石墨烯中的电子如何移动非常重要。

“有些研究人员认为，电子与电子的相互作用对石墨烯的内在性能而言并不重要，但另一些专家的观点相反。我们首次用图像展示了极端相对论性电子如何通过重新排列自己来对库仑势作出回应，证明了电子间相互作用是决定石墨烯性能的一个重要因素。”克罗米说。

(来源：中国科技网)