

十周年专栏

气凝胶纳米材料的研究进展

沈晓冬^{1,2,3}, 吴晓栋^{1,2,3}, 孔 勇^{1,2,3}, 崔 升^{1,2,3}

(1. 南京工业大学材料科学与工程学院, 江苏 南京 210009)

(2. 江苏先进无机功能复合材料协同创新中心, 江苏 南京 210009)

(3. 建筑材料行业气凝胶材料重点实验室, 江苏 南京 210009)

摘 要: 气凝胶材料是一种具有低密度、高孔隙率、高比表面积、低折射率、低介电常数等特性的纳米多孔材料, 在航空航天、石油化工、环境处理、建筑保温、能量储存与转化等领域具有广泛的应用价值。重点介绍了国内外二氧化硅基气凝胶和有机气凝胶的组成、结构、制备和性能方面所取得的突破性进展, 其中二氧化硅基气凝胶主要从耐高温气凝胶、疏水气凝胶和低成本气凝胶 3 方面进行论述, 有机气凝胶主要包括聚合物基有机气凝胶和生物质基有机气凝胶。综述了气凝胶材料在绝热和吸附领域的最新研究和应用, 最后对气凝胶材料未来的发展方向进行了展望。

关键词: 气凝胶; 隔热材料; 建筑材料; CO₂ 吸附; 纳米材料

中图分类号: TQ127.2; O613.72 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2018)09-0671-10

Recent Advances on Aerogel Based Nano Materials

SHEN Xiaodong^{1,2,3}, WU Xiaodong^{1,2,3}, KONG Yong^{1,2,3}, CUI Sheng^{1,2,3}

(1. College of Materials Science and Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 210009, China)

(2. Jiangsu Collaborative Innovation Center for Advanced Inorganic Function Composites, Nanjing 210009, China)

(3. Key Laboratory of Aerogel Based Building Materials, Nanjing 210009, China)

Abstract: Aerogels have many unique properties, such as low bulk density, high porosity, high specific surface area, low refractive index and low dielectric constant, etc. Therefore, aerogels have many promising applications in many fields such as aerospace, industry, environmental protection, building energy saving, energy storage and conversion, etc. In this paper, the representative studies and research progress of aerogel fabrication, development and applications with respect to silica-based aerogels and organic aerogels are provided. Silica-based aerogels include high-temperature aerogels, hydrophobic aerogels and cost-effective aerogels, while organic aerogels can be classified as polymer-based organic aerogel and biomass-based organic aerogels. The research advances on aerogel-based thermal insulations and adsorbents are summarized. The prospects of aerogel application development are also reviewed in this paper.

Key words: aerogel; thermal insulation; building materials; CO₂ adsorption; nano materials

1 前 言

气凝胶材料通常是指以纳米级颗粒相互聚集形成纳米多孔结构, 并在纳米孔洞中充满气态分散介质的三维

多孔轻质固体材料。作者课题组认为气凝胶材料是一种纳米固相-纳米孔两相纳米材料, 图 1 是典型的二氧化硅气凝胶的样品照片及 SEM 照片。气凝胶首先是在 1931 年由斯坦福大学 Kistler 以水玻璃为原料, 采用乙醇超临界干燥技术制备的, 已有 80 多年的历史^[1]。气凝胶在形成过程中, 主要包括溶胶-凝胶转变和干燥两个阶段, 其中干燥阶段由于表面张力的存在, 极易造成气凝胶材料的破碎和孔结构的破坏, 因此气凝胶的干燥成为气凝胶材料制备过程中最为关键的一个阶段。当前, 气凝胶材料的干燥手段主要包括超临界干燥、冷冻干燥和常压干燥 3 种, 其中超临界干燥是将干燥介质转变为超临界态, 将表面张力降低为零, 从而使气凝胶结构得以完整保存,

收稿日期: 2018-08-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(51602151); 江苏省自然科学基金项目(BK20161003); 江苏省高校自然科学研究面上项目(16KJB430014); 中国博士后基金特别资助项目(2018T110490); 江苏省高校优秀学科建设工程项目(PAPD)

第一作者: 沈晓冬, 男, 1964 年生, 教授, 博士生导师, Email: xdshen@njtech.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2018.09.04

性能优异,但是成本较高。冷冻干燥主要是将溶剂和凝胶先进行冷冻再进行升华处理的干燥技术,其主要原理也是避免气-液界面的产生,成本较低,但是气凝胶成块性较差。而常压干燥通常是对湿凝胶或前驱体溶液进行疏水改性处理,然后通过一定的升温制度获得最后的气凝胶结构,成本较低,但是周期较长,工艺相对较为复杂。

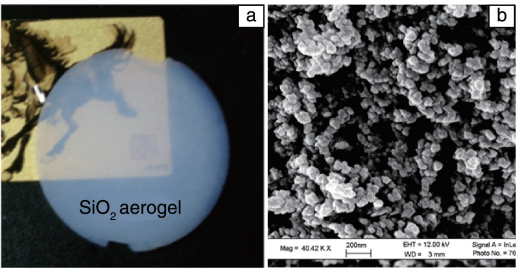


图 1 二氧化硅气凝胶样品照片(a)和 SEM 照片(b)
Fig.1 Photograph (a) and SEM image (b) of silica aerogel

气凝胶按组分可分为氧化物气凝胶、有机气凝胶、炭/石墨烯气凝胶、碳化物气凝胶、硫族气凝胶以及金属气凝胶等。气凝胶材料具备极低的密度,2013 年报道了密度低至 0.16 mg/cm^3 的超弹性全碳气凝胶^[2],2014 年报道了密度低至 0.12 mg/cm^3 的超弹性多功能化的三维纳米纤维气凝胶^[3]。气凝胶材料也是世界上热导率最低的固体材料,其室温热导率低于 100 kPa 、 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 干空气的热导率($0.025\text{ W/(m}\cdot\text{K)}$),被称为超级绝热材料。除此以外,气凝胶材料还具备高孔隙率、高比表面积、低折射率、低介电常数等特性,表现出优异的光学、热学、声学、电学特性(表 1),在工业保温、建筑节能、航空

表 1 气凝胶结构和性能参数

Table 1 Structures and performance parameters of aerogel		
Parameters		Value
Thermal conductivity	<0.018 W/(m · K) at 25 °C	
Thermal resistance	~196~650 °C	
Bulk density	0.06~0.18 g/cm ³	
Specific surface area	~700 m ² /g	
Pore size	1~100 nm; average pore size 10~20 nm	
Porosity	95%~99%	
Particle size	10~100 nm	
Acoustic property	Sound velocity 100 m/s, much better when reinforced by fibers	
Fire resistance	A1 level	
Refractive index	As low as 1.025, near to air	
Dielectric constant	Low dielectric constant <1.1	
Hydrophobic property	Super hydrophobic (contact angle > 150°) (as only refer to hydrophobic aerogel)	
Appearance	Translucence/white and translucence	

航天、化工冶金、环境治理等领域展现出极大的应用价值和广阔的应用前景^[4]。2017 年 10 月, Market Research. biz 的研究报告指出:2016 年全球气凝胶市场价值为 5.129 亿美元,2017~2026 年复合年增长率预计为 31.8%,2026 年全球气凝胶市场价值将达到 80.837 亿美元。本文即主要对二氧化硅基气凝胶和有机气凝胶的发展进行了论述,同时介绍了气凝胶在绝热和吸附领域的最新研究进展。

2 SiO₂基气凝胶的研究进展

气凝胶材料由于其极高的孔隙率,有效降低了固相热传导,内部 2~50 nm 孔有效抑制了气相热传导和对流传热,内部的“无穷遮挡板效应”有效降低了辐射传热,因此是一种性能优异的耐高温绝热材料^[5]。SiO₂基气凝胶是气凝胶隔热领域研究最早也是最为成熟的一种,当前 SiO₂基气凝胶研究主要包括 3 个方面:①随着航空航天、高温窑炉、蒸汽管道等领域对材料耐温和隔热性能的要求越来越高,单纯的 SiO₂气凝胶已经很难满足实际应用的需要,因此需要通过开发出耐温及隔热性能更加优越的耐高温复合气凝胶;②SiO₂气凝胶作为高温蒸汽管道、热力管网保温和建筑保温材料使用时,水分会破坏气凝胶隔热性能,并降低气凝胶使用寿命,需要疏水 SiO₂气凝胶;③气凝胶材料要想获得大规模应用,必须解决成本高昂的问题,需要进一步研发低成本 SiO₂气凝胶制备技术。

2.1 耐高温 SiO₂基气凝胶

SiO₂气凝胶具备优异的隔热性能,但其耐温性能一般低于 $650\text{ }^\circ\text{C}$,为了进一步提高材料的耐温及隔热性能,主要可以通过 3 种方式实现:引入遮光剂、引入其他组分形成复合气凝胶以及引入相变储热材料。

在遮光剂改性方面,主要是通过遮光剂的引入,降低气凝胶材料的高温辐射传热。Parale 等^[6]通过在 SiO₂气凝胶中引入 Y₂O₃作为遮光剂,有效降低了高温热导率,1000 K 下热导率为 $0.08\text{ W/(m}\cdot\text{K)}$,远低于纯的 SiO₂气凝胶($0.104\text{ W/(m}\cdot\text{K)}$)。Zhang 等^[7]以 TiO₂为遮光剂,制备的遮光剂掺杂 SiO₂气凝胶比表面积在 $785\sim1210\text{ m}^2/\text{g}$,平均孔径在 $30\sim45\text{ nm}$ 。作者课题组也对遮光剂改性 SiO₂气凝胶进行了相关研究,总结了不同遮光剂材料(TiO₂、六钛酸钾晶须、氧化铜锡、氧化锡锑和 SiC)对气凝胶热导率的影响规律。研究表明,在相同掺量下,氧化锡锑的效果最为明显,室温热导率仅为 $0.023\text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ 。同时,作者课题组的 Zhang 等^[8]通过在 SiO₂气凝胶体系中引入 Y₂O₃遮光剂,经 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧后比表面积最高可达 $643.8\text{ m}^2/\text{g}$,远大于纯 SiO₂气凝胶($138.7\text{ m}^2/\text{g}$),明显改善气凝胶的孔结构和高温稳定性

能。Zhang 等^[9]综合考虑气相传热、气凝胶、纤维骨架传热、遮光剂和辐射传热,从而建立有效传热模型,对不同遮光剂(SiC 、 TiO_2 和 ZrO_2)掺杂的纤维增强气凝胶材料高温热导率进行了有效预测。结果表明, SiC 和 TiO_2 的遮光效果整体上优于 ZrO_2 ,同时气凝胶中 SiC 遮光剂($3.5\ \mu\text{m}$)含量为3.75%,在1000 K下具备最低的高温热导率。其他研究人员^[10]也从理论计算和实验分析的角度揭示遮光剂掺量对于气凝胶高温热导率的影响。

在复合气凝胶研究方面,主要包括两种策略:一种是在 SiO_2 气凝胶中引入其他氧化物气凝胶,形成一种二元或三元气凝胶,抑制气凝胶的烧结以及晶粒的长大;另外一

种就是与有机基体复合,形成一种有机-无机杂化气凝胶,然后经过后续的碳化、碳热还原等过程形成一种 Si-O-C 气凝胶材料。Hou 等^[11]通过快速凝胶法制备了纤维增强 $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 复合气凝胶,热导率低至 $0.0235\ \text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,抗压强度高达 $0.82\ \text{MPa}$ 。Wu 等^[12]制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 气凝胶(图2)经 $1200\ ^\circ\text{C}$ 热处理后比表面积高达 $166\ \text{m}^2/\text{g}$,显著提高了 SiO_2 气凝胶的耐温性能。Yu 等^[13]以酚醛树脂作为网络结构增强体与 SiO_2 气凝胶进行同步聚合,制备的有机-无机杂化气凝胶(厚度 $20\ \text{mm}$)在经过 $1300\ ^\circ\text{C}$ 热考核20 min后,背温仅为 $300\ ^\circ\text{C}$,同时材料正反面在30 min考核后都保持结构完整(图3),这对于混凝土结

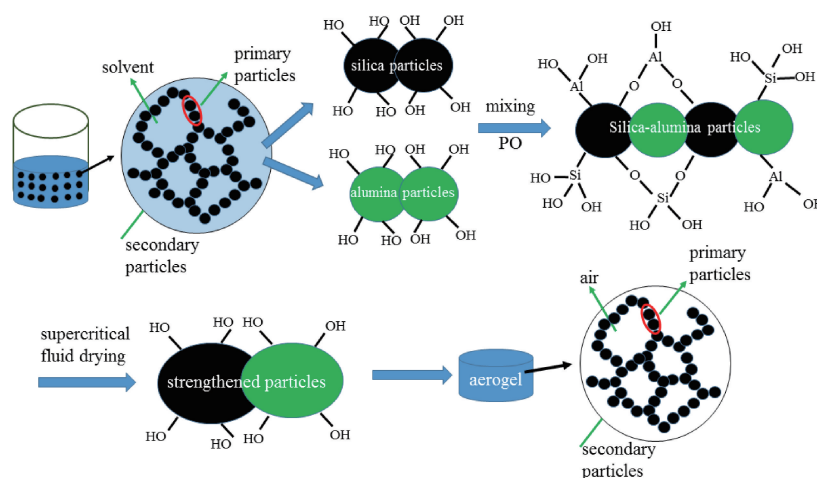


图2 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 气凝胶的形成机理图^[12]

Fig. 2 Schematic representation of growth mechanism of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ aerogel^[12]

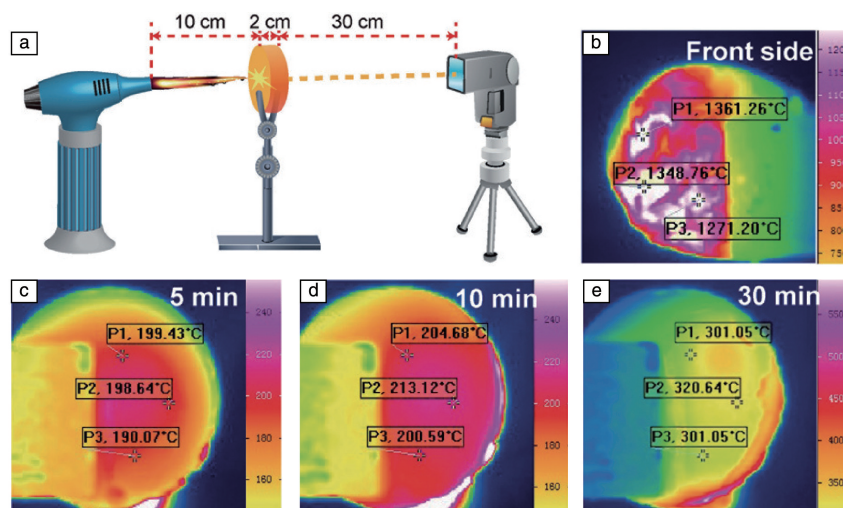


图3 热面温度为 $1300\ ^\circ\text{C}$ 时PSi-70隔热性能考核:(a)丙烷/丁烷火焰测试装置示意图,(b)热面温区分布图,(c~e)2 cm厚样品不同时刻点背温温区分布图^[13]

Fig. 3 Fire resistance of PSi-70 aerogel during extended heating at $1300\ ^\circ\text{C}$: (a) illustration of the measurement set-up using a propane/butane blow torch, (b) pseudo-color thermal image of the front side, (c~e) pseudo-color thermal images of the back side of the 2 cm thick PSi-70 aerogel at different time from 0 to 30 min^[13]

构高层建筑的防火逃生具备重大意义。赵楠等^[14]制备的莫来石纤维增强 Si-O-C 气凝胶在 1000 °C 下的热导率低至 0.043 W/(m·K)，同时经 1000 °C 热煅烧之后没有发生任何收缩。Assefa 等^[15]以聚二甲硅氧烷和四甲基乙烯基环四硅氧烷为原料，经 1200 °C 惰性氛围热处理制备了 Si-O-C 气凝胶，该材料比表面积为 530 m²/g，孔体积为 0.649 cm³/g。Ma 等^[16]制备的 Si-O-C 气凝胶比表面积位于 365~488 m²/g，表观密度位于 0.265~0.335 g/cm³，抗压强度最高可达 3.17 MPa。

而在相变材料改性方面，主要是利用相变材料在高温下的相转变过程，储存热量，从而进一步提高材料的绝热性能，通过这种方法实现气凝胶绝热性能提升的报道相对较少。Zhou 等^[17]通过热熔渗法在 SiO₂ 气凝胶内部填充了石蜡相变材料，该复合材料相变潜热高达 165.2 J/kg。Wu 等^[18]提出了通过热熔渗法在纤维增强 SiO₂ 气凝胶内部填充 NaCl-MgCl₂ 复合相变材料，并且采用 Fluent 软件对相变材料熔渗过程的温度场、速度场和液相分数进行了模拟计算。Xie 等^[19]针对由 Al₂O₃ 气凝胶层、SiO₂ 气凝胶层、相变气凝胶层组成的多层隔热结构进行了传热计算，计算结果表明，只有当相变气凝胶层位于中间层时，才能起到相变储热，降低背温的作用，同时相变气凝胶层厚存在一个最优值，从而使得系统的隔热性能达到最佳。

2.2 疏水 SiO₂ 气凝胶

疏水 SiO₂ 气凝胶的制备主要有 3 种方法：蒸汽后处理法、共前驱体法以及表面烷基化法，3 种方式的核心均是将气凝胶表面的亲水基团转化为疏水基团。其中蒸汽后处理法就是将湿凝胶置于甲醇蒸汽中，然后将其表面的 Si-OH 结构转变为 Si-OCH₃ 结构，从而实现疏水改性。蒸汽后处理法一般仍采用 TEOS 或者 TMOS 作为前驱体材料，甲醇蒸汽温度为 220~240 °C，改性时间为 10~40 h^[20]。共前驱体法主要是采用含有部分不可水解基团的有机硅氧烷对常用的 TEOS 或者 TMOS 进行部分替代，进行共水解-缩聚反应，然后通过后期的超临界干燥过程得以实现。由于不可水解侧链基团的存在，采用共水解法制备的样品一般具备更低的密度、较差的透明度，而疏水性能显著提升。最常见的共水解剂包括甲基三甲氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、正丙基三甲氧基硅烷、正丁基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷等。Li 等^[21]以正丙基三乙氧基硅烷为共水解剂，经常压干燥制备了接触角高达 153° 的疏水气凝胶，同时该气凝胶的弹性模量显著提升(0.21 MPa 到 0.35 MPa)。Yu 等^[22]也采用共前驱体法结合 CO₂ 超临界干燥对于疏水 SiO₂ 气凝胶进行了研究，该气凝胶接触角为 152°，疏水温度达 450 °C。表面烷基化法就是采用三甲基氯硅烷(TMCS)、六甲基二硅

氮烷(HDMS)等疏水改性剂，对于湿凝胶进行表面改性，将其表面的 Si-OH 转化为疏水的 OSi-CH₃ 结构。Jeong 等^[23]以 TEOS 为硅源，其湿凝胶经 TMCS 疏水改性后，制备的气凝胶接触角高达 143°。其他研究人员^[24]对于 TEOS 形成的湿凝胶结构采用 HDMS 进行疏水改性。

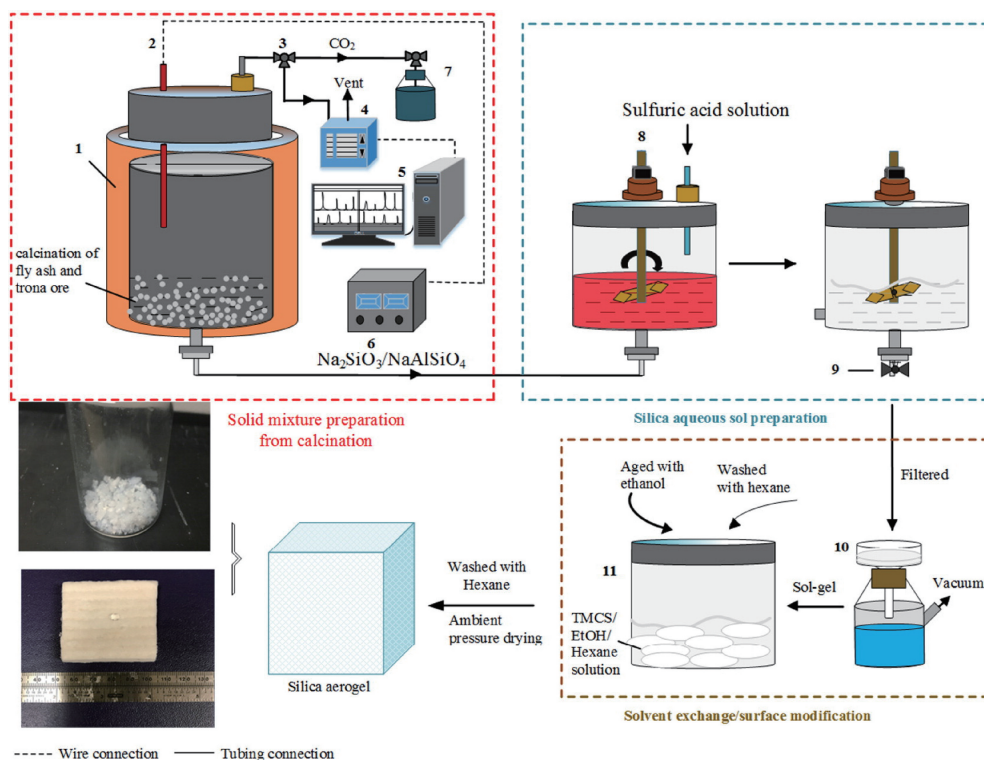
2.3 低成本 SiO₂ 气凝胶

低成本制备改性 SiO₂ 气凝胶材料主要从两方面入手，一是采用价格低廉的水玻璃、粉煤灰、稻壳灰、矿渣等原料替代价格高昂的有机金属醇盐；二是采用低成本的常压干燥技术取代超临界干燥技术。由于常压干燥技术中往往需要引入疏水改性剂，因此在这一过程中同时也实现了对 SiO₂ 气凝胶的疏水改性。Cheng 等^[25]以粉煤灰为原料，采用碱激发法结合常压干燥制备了低成本 SiO₂ 气凝胶。该气凝胶的密度为 0.085 g/cm³，比表面积高达 700 m²/g，接触角为 140°，疏水温度达 360 °C。Wu 等^[26]以粉煤灰和碱矿石为原料，经固相煅烧、酸溶、表面改性、除杂、常压干燥等过程制备了低成本 SiO₂ 气凝胶(图 4)。该气凝胶的接触角高达 151°，疏水温度可保持至 476 °C。Feng 等^[27]以稻壳灰为原料，经常压干燥制备了低成本 SiO₂ 气凝胶。该气凝胶比表面积最高可达 945.8 m²/g，密度低至 0.071 g/cm³，同时疏水温度可达 400 °C。Pan 等^[28]以水玻璃为原料，经常压干燥在 4 h 内成功制备了低成本疏水 SiO₂ 气凝胶颗粒，其颗粒粒径在 20 nm 左右，接触角高达 162°。

3 有机气凝胶的研究进展

有机气凝胶最初是由美国的 Pekala 以间苯二酚和甲醛为原料经高温碳化合成的^[29]，根据其组成可以将有机气凝胶分为聚合物基和生物质基气凝胶两大类。由于碳气凝胶是在有机气凝胶的基础上经高温碳化形成的，因此这里主要讨论有机气凝胶。

聚合物基有机气凝胶的最大优点在于聚合物分子灵活的分子设计性，性能更容易为人们所控制。其中聚合物基有机气凝胶包括聚氨酯气凝胶、聚脲气凝胶、聚酰亚胺气凝胶、聚苯并噁嗪气凝胶、聚间苯二胺气凝胶等，而生物质基有机气凝胶包括纤维素气凝胶、甲壳素/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。Leventis 等^[30]制备的聚脲气凝胶是由异氰酸酯和氨基类化合物反应得到的，柔性好，声波传递损失快，可作为很好的吸音材料。Xie 等^[31]用 Fe(NO₃)₃ 氧化吡咯单体合成了三维纳米网络结构的超超高弹性聚吡咯气凝胶(密度为 0.048 g/cm³)。该气凝胶骨架由纳米级和微米级的聚吡咯片晶构成，最大吸收带宽为 6.2 GHz，填充率仅为 7%，电磁吸收性能优越。Song 等^[32]

图4 粉煤灰、碱矿石为原料制备SiO₂气凝胶工艺流程图^[26]Fig. 4 Schematic diagram of silica aerogel derived from fly ash and trona ore^[26]

以微球壳的聚间苯二胺为原料,通过氧化聚合对表面基团进行交联,经冷冻干燥得到聚间苯二胺气凝胶,力学性能优异(4 mg 承受 100 g 负荷),有机物吸附量高(827~1986 g/g),循环性能优异。Cardea 等^[33]通过 CO₂超临界干燥将姜黄素引入到聚偏二氟乙烯-六氟丙烯复合气凝胶中,当复合气凝胶的质量分数为 12%时,姜黄素的最大释放时间可延长至 44 h。Ma 等^[34]以碳纳米管作为支撑体,通过自交联和冷冻干燥制备了无毒的聚乙烯醇气凝胶。该气凝胶对豆油和原油的吸附性能优异(自重 10~52 倍),而将其与聚吡咯气凝胶复合后,其电导率达 0.16 S/m,可作为导电气凝胶使用。Crispin 等^[35]制备了聚 3,4-乙烯基氧噻吩和聚苯乙烯磺酸盐的复合气凝胶,由于该气凝胶在高沸点极性溶剂中表现出绝缘体和半金属的过渡态性质,可作为优质的温度、压力去耦的传感器。作者课题组的 Chen 等^[36]也对聚合物基的聚酰亚胺气凝胶进行了研究,密度在 0.116~0.386 g/cm³,比表面积在 173~461 m²/g,孔隙率高达 97%,CO₂吸附性能优异。除了这些本身含有大量聚合物链段的聚合物基气凝胶,另外一种就是结构中含有大量不可水解基团(甲基、乙烯基、丙烯基等)的硅氧烷所形成的聚合物气凝胶。Zu 等^[37, 38]通过聚乙烯基聚二甲基甲氧基硅烷和聚乙烯基聚甲基二甲氧基硅烷为原料,通过调控二者比例,经自由基聚合和水解-缩聚过程后,通过常压干燥或冷冻干燥

制备了性能优越的双交联聚合物气凝胶(图 5)。双交联聚合物中同时具备柔性的聚硅氧烷和碳氢链结构,因此表现出很好的柔性,同时该双交联聚合物气凝胶密度范围宽(20~200 mg/cm³),接触角高(140°~157°),机械强度高,可折叠和弯曲,油水混合物吸附效率高,而且热导率极低(16.2~17.6 W/(m·K)),有望作为新型吸附剂、超级绝热材料、传感器、可携带电子设备等使用。

生物质基有机气凝胶与聚合物基气凝胶相比,最大优点在于其优越的生物相容性,在药学、医学和食品学等方向有着重要的应用。Martins 等^[39]制备的藻酸盐-淀粉复合气凝胶具备生物活性,当浸渍在模拟体液中,会产生羟基磷灰石,由于基体中存在 Ca²⁺,因此具备生物活性对细胞无损伤,该材料有望用于克隆技术。Ahmadi 等^[40]制备的蛋白质气凝胶可用于保健制品,负载鱼油提高了蛋白质气凝胶的疏水性能,表面包覆玉米蛋白提高了该保健品的抗氧化性能。Bhandari 等^[41]制备的纤维素气凝胶具备优越的体内悬浮性及粘膜粘结性,可用于载药, pH=7.4 时,78%药物可在 7.5 h 内释放,释药效率提升 3.25 倍。Wang 等^[42]通过 Ca²⁺作为交联剂,制备壳聚糖、羧甲基纤维素和氧化石墨烯复合气凝胶,用于 pH 可控的药物释放,对癌症治疗具有重大意义。Jung 等^[43]以丝状的 M13 病毒为模板,经自组装过程制备了机械性能优异(回弹性 90%)的 M13 气凝胶。同时由于 M13 病毒

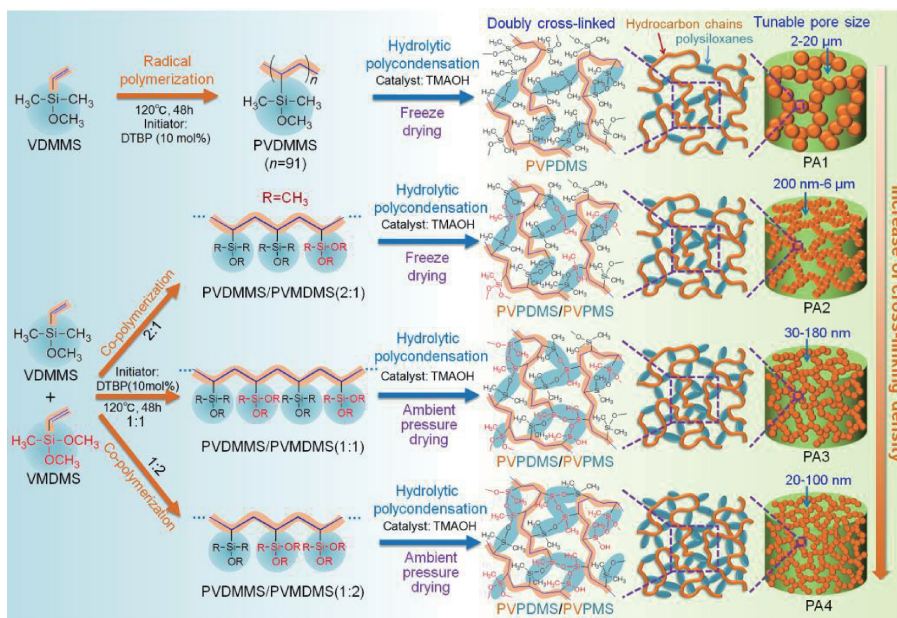


图 5 自由基聚合/水解-缩聚法制备双交联聚乙烯基聚二甲氧基硅烷基气凝胶示意图^[37]

Fig. 5 Schematic of facile synthesis of doubly cross-linked PVPDMS-based aerogels via the free-radical polymerization/hydrolytic polycondensation method^[37]

的基因可加工性,可以在其表壳或尾端接枝 Ru 或 CoFe_2O_4 等无机物质。除此之外,聚合物基有机气凝胶也可以用于传统的隔热、储能、热电、催化和储氢等领域。Song 等^[44]通过天然木材简单的化学处理,经自上而下的方法制备了弹性木材气凝胶。同时该材料具备各向异性,在垂直于纤维素方向 ($0.028 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$) 与平行于纤维素方向 ($0.12 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$) 具备不一样的热导率,可作为优异的隔热材料使用。Olsson 等^[45]通过细菌和木材提取纳米纤维素,然后以纳米纤维素作为模板,制备了柔性磁性气凝胶和硬质磁性纳米纸,由于其轻质、多孔,同时具备优异的吸附和回弹性能,有望作为新一代微流体设备和电子驱动器使用。

当然,也有部分学者对于聚合物基气凝胶和生物质基气凝胶的复合材料进行了研究。Zheng 等^[46]分别以壳聚糖气凝胶和聚酰亚胺气凝胶膜作为阴阳极,实现摩擦生电纳米发电机的制备。由于气凝胶的高孔隙率以及多孔结构内部强大的静电感应,使得该纳米发电机的发电电压高达 60.6 V , 电流达 $7.7 \mu\text{A}$, 功率密度达 $2.33 \text{ W}/\text{m}^2$, 足以实现发光二极管的供电。

4 气凝胶在建筑领域的研究进展

气凝胶材料热导率低、透光性好、可加工性能强,是一种新型高性能节能建筑保温材料。根据气凝胶在建筑领域的应用形式,可将其分为气凝胶玻璃、气凝胶一体板、气凝胶涂料以及气凝胶砂浆混凝土等。

4.1 气凝胶玻璃

Kim 等^[47]采用浸泡涂膜结合常压干燥过程制备了气凝胶涂膜玻璃,并且预测当气凝胶涂膜厚度为 $100 \mu\text{m}$ 时,气凝胶涂膜本身热导率为 $0.016 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$,而气凝胶涂膜玻璃为 $0.20 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$,透光率超过 90%。气凝胶颗粒填充玻璃主要是将研磨之后的气凝胶颗粒按照一定粒度与级配加入到用乙醇清洗干净的玻璃之间,然后经后续密封加工而成,工艺简单,成本较低,在当前的商业生产中占据主导地位。吕亚军等^[48]通过气凝胶颗粒粒径及填充厚度设计,制备了 8 种不同结构的气凝胶颗粒填充玻璃,传热系数最多可下降 51.43%。整块气凝胶填充玻璃是将大块状的气凝胶材料作为玻璃层间的芯材,经后续的密封胶形成的,该方法由于需要大型块状的气凝胶材料,生产成本较高,难度大,难以实现大范围推广。Berardi 等^[49]将一整块 12 mm 厚气凝胶材料夹在 4 mm 浮法玻璃和 Low-E 玻璃之间制备成气凝胶玻璃,并将其应用于美国伍斯特理工学院的一栋教学楼改造中(图 6)。结果表明,当气凝胶玻璃替代量从 40% 增加至 100% 时,窗户的传热系数 U 值从 $1.2 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ 减小至 $0.6 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ 。同时当气凝胶玻璃覆盖量为 100% 时,平均日光指数从原来的 36.2% 降低为 32.5%,节能效率可达 80% 以上。

4.2 气凝胶一体板

气凝胶一体板指的是以气凝胶材料或者气凝胶材料为主的复合材料作为芯材,与纤维、颗粒、砂浆、金属、有机聚合物等材料经过后期二次成型制得的刚性板材,



图6 气凝胶材料及整块气凝胶填充玻璃前后对照图^[43]

Fig. 6 Sample of the monolithic aerogel panel used in the glazing units, and its effect on vision by comparing the double glazed unit with and without the aerogel panel^[43]

可做成保温隔热板,也可作为结构部件。美国太空总署2003年发射的“火星探测漫步者”,火星地表昼夜温差达100℃,气凝胶一体板的使用维持了元器件的正常工作。Kalwall公司研发的纳米气凝胶为填充内核的新型气凝胶一体板Kalwall+Lumira,传热系数仅为0.28 W/(m²·K),应用在天窗系统、手术室及演播室等特殊场合。Cabot公司气凝胶板一体材具备防潮、防霉、防菌以及抗紫外线等功能,可循环利用。Zhu等^[50]通过预发泡、熟化、成型等过程,制备了聚苯乙烯/SiO₂气凝胶一体板。当SiO₂气凝胶掺量为2%时,该一体板的热导率低至0.024 W/(m·K),抗压强度可达0.2 MPa。这些保温性能优异的气凝胶不但可应用于高温阻燃领域,在严寒地带及LNG低温保冷领域也具备极大的应用价值^[51]。

4.3 气凝胶涂料

气凝胶涂料指的是在SiO₂气凝胶颗粒制备的基础上,通过引入添加剂、分散剂等助剂,将其分散成SiO₂气凝胶浆料,再和树脂、溶剂或其他颜料进行混合后经高速分散制得。这些气凝胶涂料具备极佳的耐高温性能,可长期在200℃以上的环境下使用,热稳定性能优越,可用于建筑暖气管道及其他高温部位的防护,同时可应用于包括混凝土、砖块及钢结构的表面,从而保证设备及人员的安全^[52]。2010年上海世博会零碳馆和万科实验楼上使用了气凝胶涂料,节能效果明显。Chen等^[53]制备了海藻酸盐/黏土气凝胶涂料并将其涂覆于聚氨酯泡沫塑料提高了建筑材料防火安全性能。卢斌等^[54]制备的SiO₂气凝胶涂料在同等条件下与空白玻璃相比温度降低了14℃,保温效果显著。Liu等^[55]在玻璃表面涂覆Cs_{0.32}WO₃涂层和SiO₂气凝胶涂料,有效提高可见光透过率,减少红外辐射,降低室内温度。气凝胶涂料也可以用于室内空气检测及净化领域,Saraji等^[56]制备了Fe基金属有机框架气凝胶,用于氯苯类物质检测及分离,分离效率高,循

环性能好。气凝胶涂料还可以涂覆在建筑物墙上,阻隔声音传递,是一种性能优异的隔音吸声材料。

4.4 气凝胶保温砂浆与混凝土

通过将颗粒状的SiO₂气凝胶添加到水泥混凝土中,形成气凝胶保温砂浆与混凝土。成铠等^[57]制备了热导率低至0.05 W/(m·K)、抗压强度为0.52 MPa、线性收缩率为0.157%的气凝胶保温砂浆,各项技术指标高于国标要求。Wakili等^[58]将商业用气凝胶砂浆用于德国某个1989年建造的30 m高建筑物的维修上,U值从传统材料的1.0 W/(m²·K)降至0.3 W/(m²·K),而且气凝胶砂浆涂覆后墙体缝隙处的热桥消失(图7),很好地起到了保温绝热的效果,同时实现了墙体透气和防水,在恶劣条件下仍然具有极佳的应用价值。法国的Ibrahim等^[59]将SiO₂气凝胶作为砂浆填充层,并通过预筑成型、机器喷涂或人工砌筑等方式用于建筑墙面保温,结果表明砂浆密度为200 kg/m³时,比热容为1100 kJ/(kg·K),热导率低至0.027 W/(m·K)。Ng等^[60]将体积分数为50%的气凝胶加入到高性能混凝土中,制备的气凝胶混凝土抗压强度为20 MPa,热导率为0.55 W/(m·K)。

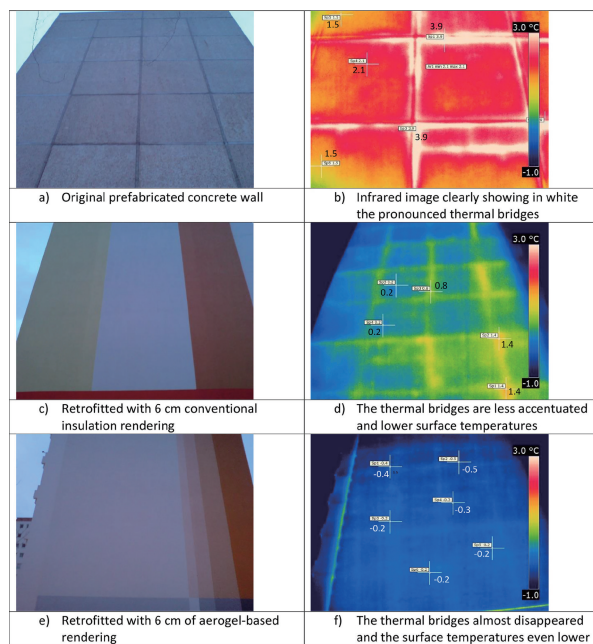


图7 混凝土墙面采用传统绝热涂料及气凝胶涂料涂覆前后实物及红外照片^[57]

Fig. 7 Visual and corresponding infrared pictures of an untreated wall and the two cases of conventional insulating rendering and aerogel-based rendering applied to it^[57]

5 气凝胶在吸附领域的研究进展

5.1 有机物吸附

Srasri等^[61]通过在废报纸中提取纤维素组分,然后

在其表面负载 Fe_3O_4 颗粒, 通过冷冻干燥制备的纤维素/ Fe_3O_4 复合气凝胶表现出对于刚果红染料优异的吸附性能。Li 等^[62] 以壳聚糖为原料, 同时利用废报纸掺入到壳聚糖基体中, 由于氨基基团和 Cu^{2+} 之间会形成配位聚合物, 制备的壳聚糖复合气凝胶具备优异的 Cu^{2+} 吸附性能, 再生性能优异。Li 等^[63] 选用真菌菌丝为增强体骨架, 表面涂覆二维片层氧化石墨烯, 经高温裂解制备了真菌菌丝/石墨烯复合气凝胶, 具有优异的铀吸附性能 (288.42 mg/g)。Ren 等^[64] 通过在氧化石墨烯中引入尿素, 经水热合成和冷冻干燥制备的氮掺杂石墨烯气凝胶具备优异的苯酚吸附性能。作者课题组^[65-67] 以 MTES、VTES 和 PTES 为改性剂制备出疏水性良好的 SiO_2 气凝胶, 随着改性剂浓度的增加, 3 种疏水气凝胶的接触角均增大。当改性基/TEOS 摩尔比为 0.7 时, 其接触角分别高达 165° 、 157° 和 154° , 并将 MTES 改性的疏水改性 SiO_2 气凝胶用于水体有机物的吸附。结果表明, 对于同种 SiO_2 气凝胶, 吸附量与液体的表面张力成正比, 液体的表面张力和沸点越低, 脱附时间越短, 对于硝基甲烷来说, 10 次循环效率稳定在 94% 以上。Cui 等^[68] 研究了疏水氧化硅气凝胶对于水体中硝基苯的吸附, 结果表明 25°C 、 $\text{pH}=8.35$ 、氧化硅气凝胶掺杂量为 3.33 g/L、吸附时间为 30 min 时, 硝基苯吸附率高达 68.76%。Zhou 等^[69] 研究了疏水 SiO_2 气凝胶对于水体中 TNT 的吸附规律。结果表明, 疏水 SiO_2 气凝胶对水中 TNT 的吸附量优于活性炭, 吸附率可达 96.5%, 同时疏水 SiO_2 气凝胶对于水体中的有机物也具备优异的吸附性能, 其中对邻二甲苯、硝基乙烷和硝基甲烷 3 种有机物的第一次吸附量分别为 7.98、9.49 和 10.66 g/g, 且再生率分别高达 98.62%、99.05% 和 99.44%。作者课题组同时还研究了磁性 MnFe_2O_4 -纤维素复合气凝胶对于 Cu^{2+} 的吸附性能, 在获得优异吸附性能的同时, 由于磁性 MnFe_2O_4 相的引入, 可以在磁场条件下实现气凝胶与溶液的快速分离, 提高其再生循环使用效率^[70]。

5.2 CO_2 吸附

氨基改性气凝胶可以实现对 CO_2 选择性化学吸附。Linneen 等^[71, 72] 通过浸渍法制备了氨基功能化 SiO_2 气凝胶作为 CO_2 吸附剂, 分别将四乙烯五胺 (TEPA) 负载在 SiO_2 气凝胶中, 干燥 10% CO_2 中的吸附量高达 3.5 mmol/g。块状弹性倍半硅烷气凝胶也可用作载体负载氨基制备氨基功能化气凝胶^[73]。Kong 等^[74] 采用块状 SiC 气凝胶作为载体制备了氨基功能化 CO_2 吸附剂, 具有良好的溶剂耐受性和良好的耐高温性能, 在其失效后可以通过煅烧、二次浸渍的方式进行再次功能化, 实现吸附剂的反复使用。Cui 等^[75] 通过 SiO_2 凝胶表面改性制备了氨基改性 SiO_2

气凝胶, 在 10% CO_2 气体中的 CO_2 吸附量高达 6.97 mmol/g, 远远高于同等条件下纯 SiO_2 气凝胶的 2.21 mmol/g。Wörmeyer 等^[76-78] 采用同样的方法制备了氨基改性 SiO_2 气凝胶, 其在 2500 $\mu\text{L/L}$ CO_2 中的 CO_2 吸附量可达 1.6 mmol/g。Begag 等^[79] 采用杂化前驱体原位聚合的方法制备了超疏水氨基功能化气凝胶 (AFA)。研究人员对该类吸附剂的长期稳定性进行了研究, 结果表明 AFA 具有良好的循环稳定性。Kong 等^[80-82] 采用简捷的一步溶胶-凝胶工艺制备了氨基杂化 SiO_2 气凝胶 (AHSA), 潮湿和干燥情况下, 在 1% CO_2 中的吸附量分别高达 4.51 和 3.34 mmol/g, 这一吸附量甚至高于同类吸附剂在 10% 甚至更高浓度 CO_2 中的吸附量。Kong 等^[82] 采用溶剂热辅助溶胶-凝胶工艺制备了氨基杂化 RF/SiO_2 复合气凝胶 (AH-RFSA) 用于空气捕集。AH-RFSA 的比表面积、表面氨基含量和在空气 (400 $\mu\text{L/L}$) 中的 CO_2 吸附量随溶剂热温度的增加而降低。

6 结 语

本文重点介绍了二氧化硅基气凝胶及有机气凝胶的国内外最新研究进展, 同时对气凝胶在绝热与吸附领域的应用进行了综述。气凝胶材料所具备的优异特性使其在隔热保温、吸附催化、石油化工、航空航天、微电子等领域有着广泛的应用前景。我们认为气凝胶材料的研究发展需要解决 3 个关键科学问题: 网络结构生长演变机制及调控、组成和表面化学结构调控和高温结构稳定性调控, 以及 3 个关键工程技术问题: 低成本、多功能化和施工性。

在基础研究方面, 各种各样的新型气凝胶将被研究开发出来, 其中以淀粉、纤维素、壳聚糖等生物质基气凝胶以及石墨烯、金属、碳纳米管及硫族化物气凝胶的发展尤为引人注目, 这些新型气凝胶将在电学、吸附、传感器、能量储存与转化等方面获得极大的应用价值。在工业生产方面, 需要采用成本更加低廉的前驱体, 结合成本更低的干燥手段, 进一步降低气凝胶材料的成本。只有这样, 气凝胶材料才有可能在今后成为推动社会发展的超级材料, 为人类的生活带来真正意义上的革新。

参考文献 References

- [1] Kistler S S. *Nature* [J], 1931, 127: 741.
- [2] Sun H Y, Xu Z, Gao C. *Advanced Materials* [J], 2013, 25(18): 2554-2560.
- [3] Si Y, Yu J Y, Tang X M, et al. *Nature communications* [J], 2014, 5: 5802.
- [4] Zu G Q, Shimizu T Y, Kanamori K, et al. *ACS Nano* [J], 2018, 12(1): 521-532.
- [5] Nocentini K, Achard P, Biwole P. *Energy and Buildings* [J], 2018,

- 168; 165–166.
- [6] Parale V G, Han W, Lee K Y, *et al.* *Journal of Alloys and Compounds* [J], 2017, 727: 871–878.
- [7] Zhang H X, He X D, He F. *Journal of Alloys and Compounds* [J], 2009, 469: 366–369.
- [8] Zhang J J, Zhong Y, Shen X D, *et al.* *Chinese Journal of Inorganic Chemistry* [J], 2014, 30(4): 793–799.
- [9] Zhang H, Fang W Z, Wang X, *et al.* *International Journal of Heat and Mass Transfer* [J], 2018, 115: 21–31.
- [10] Yang J M, Wu H J, Huang G S, *et al.* *Materials & Design* [J], 2017, 133: 224–236.
- [11] Hou X B, Zhang R B, Fang D N. *Scripta Materials* [J], 2018, 143: 113–116.
- [12] Wu X D, Shao G F, Shen X D, *et al.* *RSC Advances* [J]. 2016, 6(7): 5611–5620.
- [13] Yu Z L, Yang N, Apostolopoulou-Kalkavoura V, *et al.* *Angewandte Chemie International Edition* [J], 2018, 57(17): 4538–4542.
- [14] Zhao Nan(赵南), Feng Jian(冯坚), Jiang Yonggang(姜勇刚), *et al.* *Journal of the Chinese Ceramic Society (硅酸盐学报)* [J], 2012, 40(10): 1473–1477.
- [15] Assefa D, Zera E, Campostri R, *et al.* *Ceramics International* [J], 2016, 42(10): 11805–11809.
- [16] Ma J, Ye F, Lin S J, *et al.* *Ceramics International* [J], 2017, 43: 5774–5780.
- [17] Zhou X F, Xiao H N, Feng J, *et al.* *Chemical Engineering Research and Design* [J], 2010, 88(8): 1013–1017.
- [18] Wu Xiaodong(吴晓栋). *Thesis for Doctorate(博士学位论文)* [D]. Nanjing: Nanjing Tech University, 2018: 110.
- [19] Xie T, He Y L, Tong Z X, *et al.* *International Journal of Heat and Mass Transfer* [J], 2016, 102: 934–343.
- [20] Smirnova I, Suttiruwong S, Arlt W. *Journal of Non-Crystalline Solids* [J], 2004, 350: 54–60.
- [21] Li S H, Zhang L, Li J. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* [J], 2017, 83(3): 545–554.
- [22] Yu H J, Liang X F, Wang J X, *et al.* *Solid State Sciences* [J], 2015, 48: 155–162.
- [23] Jeong A Y, Goo S M, Kim D P. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* [J], 2000, 19(1): 483–487.
- [24] Rao A P, Pajonk G, Rao A V. *Journal of Materials Science* [J], 2005, 40(13): 3481–3489.
- [25] Cheng Y, Xia M S, Luo F, *et al.* *Colloids and Surfaces A: Physico-chemical and Engineering Aspects* [J], 2016, 490: 200–206.
- [26] Wu X D, Fan M H, McLaughlin J F, *et al.* *Powder Technology* [J], 2018, 323: 310–322.
- [27] Feng Q G, Chen K, Ma D C, *et al.* *Colloids and Surfaces A-Physico-chemical and Engineering Aspects* [J], 2018, 539: 399–406.
- [28] Pan Y L, He S, Cheng X D, *et al.* *Journal of Sol-gel Science and Technology* [J], 2017, 82(2): 594–601.
- [29] Pekala R W, Kong F M. *Abstract of Papers of the American Chemical Society* [J], 1989, 197: 113.
- [30] Leventis N, Sotiriou-Leventis C, Chandrasekaran N, *et al.* *Chemistry of Materials*, 2010, 22(24): 6692–6710.
- [31] Xie A, Wu F, Sun M X, *et al.* *Applied Physics Letters* [J], 2015, 106(22): 222902.
- [32] Song X, Yang S W, He L, *et al.* *RSC Advances* [J], 2014, 4(90): 49000–49005.
- [33] Cardea S, Baldino L, Reverchon E. *Journal of Supercritical Fluids* [J], 2018, 133: 270–277.
- [34] Ma C B, Du B J, Wang E, *et al.* *Advanced Functional Materials* [J], 2017, 27(10): 1604423.
- [35] Han S B, Jiao F, Khan Zia Ullah, *et al.* *Advanced Functional Materials* [J], 2018, 27(44): 1703549.
- [36] Chen Y, Shao G F, Kong Y, *et al.* *Chemical Engineering Journal* [J], 2017, 322: 1–9.
- [37] Zu G Q, Kanamori K, Maeno A, *et al.* *Angewandte Chemie International Edition* [J], 2018, 57(31): 9722–9727.
- [38] Zu G Q, Kanamori K, Shimizu T, *et al.* *Chemistry of Materials* [J], 2018, 30(8): 2759–2770.
- [39] Martins M, Barros A A, Quraishi S, *et al.* *Journal of Supercritical Fluids* [J], 2015, 106: 152–159.
- [40] Ahmadi M, Madadlou A, Saboury A A. *Food Chemistry* [J], 2016, 196: 1016–1022.
- [41] Bhandari J, Mishra H M, Pawan K, *et al.* *International Journal of Nanomedicine* [J], 2017, 12: 2021–2031.
- [42] Wang R, Shou D, Lv O Y, *et al.* *International Journal of Biological Macromolecules* [J], 2017, 103: 248–253.
- [43] Jung S M, Qi J, Oh D, *et al.* *Advanced Functional Materials* [J], 2017, 27(4): 1603203.
- [44] Song J W, Chen C J, Yang Z, *et al.* *ACS Nano* [J], 2018, 12: 140–147.
- [45] Olsson R T, Azizi Samir M A, Salazar-Alvarez G, *et al.* *Nature Nanotechnology* [J], 2010, 5(8): 584–588.
- [46] Zheng Q F, Fang L M, Guo H Q, *et al.* *Advanced Functional Materials* [J], 2018, 28(13): 1706365.
- [47] Kim G S, Hyun S H. *Journal of Non-Crystalline Solids* [J], 2003, 320: 125–132.
- [48] Lv Yajun(吕亚军), Wu Huijun(吴会军), Wang Shan(王珊), *et al.* *Journal of Civil, Architectural and Environmental Engineering(土木建筑与环境工程)* [J], 2018, 40(1): 134–140.
- [49] Berardi U. *Applied energy* [J], 2015, 154: 603–615.
- [50] Zhu Yuan(朱原), Liu Bin(刘斌), Gao Hui(高辉), *et al.* *Guangzhou Chemical Industry(广州化工)* [J], 2015, 43(1): 78–80.
- [51] Park S, Han S J, Yoo J, *et al.* *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* [J], 2017, 17(11): 8248–8254.
- [52] Wang Sihui(王思惠), Wang Jianheng(王建恒), Zhang Xi(张希), *et al.* *Tianjin Construction Science and Technology(天津建设科技)* [J], 2017, 27(3): 38–40.
- [53] Chen H B, Shen P, Chen M J, *et al.* *ACS Applied Materials & Inter-*

- faces [J], 2016, 8(47): 32557–32564.
- [54] Lu Bin(卢 斌), Guo Di(郭 迪), Lu Feng(卢 峰). *Paint & Coatings Industry*(涂料工业)[J], 2012, 42(6): 15–18.
- [55] Liu J X, Fan C Y, Shi F, et al. *Materials Letters*[J], 2016, 181: 140–143.
- [56] Saraji M, Saraji M. *Analytica Chimica Acta* [J], 2017, 973: 51–58.
- [57] Cheng Kai(成 铠). *Dissertation for Master*(硕士论文)[D]. Beijing: Beijing Municipal Engineering Research Institute, 2017: 3.
- [58] Wakili K G, Dworatzky C, Sanner M, et al. *Energy and Buildings* [J], 2018, 165: 293–300.
- [59] Ibrahim M, Biwole P H, Wurtz E, et al. *Building and Environment* [J], 2014, 81: 112–122.
- [60] Ng S, Jelle B P, Sandberg L I C, et al. *Construction and Building Materials* [J], 2015, 77: 307–316.
- [61] Srasri K, Thongroj M, Chaijiraaree P, et al. *International Journal of Biological Macromolecules* [J], 2018, 119: 662–668.
- [62] Li Z Y, Shao L, Ruan Z H, et al. *Carbohydrate Polymers* [J], 2018, 193: 221–227.
- [63] Li Y, Li L Y, Chen T, et al. *Chemical Engineering Journal* [J], 2018, 347: 407–414.
- [64] Ren X H, Guo H H, Feng J K. *Chemosphere* [J], 2018, 191: 389–399.
- [65] Cui S, Liu Y, Fan M, et al. *Materials Letters* [J], 2011, 65: 606–609.
- [66] Cui S, Lin B, Liu Y, et al. *Current Nanoscience* [J], 2012, 8(5): 797–800.
- [67] Cui S, Lin B, Liu Y, et al. *Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science Edition* [J], 2011, 26: 1079–1083.
- [68] Cui S, Liu X Y, Liu Y, et al. *Science China Technological Sciences* [J], 2010, 53: 2367–2371.
- [69] Zhou X, Cui S, Liu Y, et al. *Science China Technological Sciences* [J], 2013, 56: 1767–1772.
- [70] Cui S, Wang X, Zhang X, et al. *Cellulose* [J], 2018, 25: 735–751.
- [71] Linneen N N, Pfeffer R, Lin Y S. *Industrial & Engineering Chemistry Research* [J], 2013, 52(41): 14671–14679.
- [72] Linneen N, Pfeffer R, Lin Y S. *Microporous and Mesoporous Materials* [J], 2013, 176: 123–131.
- [73] Wang Z, Dai Z, Wu J, et al. *Advanced Materials* [J], 2013, 25(32): 4494–4497.
- [74] Kong Y, Shen X d, Cui S, et al. *RSC Advances* [J], 2014, 4(109): 64193–64199.
- [75] Cui S, Cheng W, Shen X D, et al. *Energy & Environmental Science* [J], 2011, 4(6): 2070–2074.
- [76] Wörmeyer K, Alnaief M, Smirnova I. *Adsorption* [J], 2012, 18(3–4): 163–171.
- [77] Wörmeyer K, Smirnova I. *Chemical Engineering Journal* [J], 2013, 225: 350–357.
- [78] Wörmeyer K, Smirnova I. *Microporous and Mesoporous Materials* [J], 2014, 184: 61–69.
- [79] Begag R, Krutka H, Dong W, et al. *Greenhouse Gases: Science and Technology* [J], 2013, 3(1): 30–39.
- [80] Kong Y, Shen X D, Fan M H, et al. *Chemical Engineering Journal* [J], 2016, 283: 1059–1068.
- [81] Kong Y, Jiang G D, Fan M, et al. *Chemical Communications* [J], 2014, 50(81): 12158–12161.
- [82] Kong Y, Shen X D, Cui S, et al. *Applied Energy* [J], 2015, 147: 308–317.

(编辑 吴 锐)