

# 空间探索用梯度密度气凝胶的合成与应用进展

杜艾, 周斌\*, 钟艳红, 李宇农, 归佳寅, 沈洋, 沈军, 吴广明

同济大学 上海市人工微结构材料与技术重点实验室, 上海 200092

**摘要:** 气凝胶是空间探索领域的关键功能材料。系统介绍了单一密度气凝胶和梯度密度气凝胶材料的分类、合成方法、复合工艺、特殊性能及其在空间探索领域的应用。其中, 梯度密度气凝胶材料的合成是国际上的技术难点, 笔者结合自身研究将其复合方式分为早期方法、分层粘贴法、逐层凝胶法和梯度溶胶共凝胶法, 揭示了梯度气凝胶应遵循由单位深度的低差异到高差异、由分层梯度到连续梯度(界面消除)、由低控制精度向高控制精度、由均匀梯度向任意设计梯度的发展规律; 并基于梯度密度气凝胶在高速粒子捕获、高效保温隔热与切伦科夫探测等方面的特殊应用, 对梯度气凝胶成分和特性(密度、折射率和热导率等)的梯度分布提供了功能化设计。

**关键词:** 梯度密度; 气凝胶; 空间探索; 功能材料; 合成; 应用

**中图分类号:** V259; O648 **文献标识码:** A

气凝胶是一种具有多级分形三维网络的纳米多孔材料。这种特殊的结构使气凝胶以及类气凝胶材料具有很多独特的性能, 如极低的密度、极低的热导率、极高的比表面积、极高的化学活性以及极广的密度、折射率与弹性模量变化范围等<sup>[1]</sup>, 在储能、储氢、隔声、介电、压电、气敏、大容量锂电池、超级电容器、高效催化、高效隔热保温、惯性约束聚变、高能物理、高效吸附以及药物缓释等方面有广阔的应用前景<sup>[2-4]</sup>。

气凝胶从外观上可以分为粉体、薄膜和块体气凝胶, 其中块体气凝胶的一些性质十分特殊, 非常适合空间探索领域的应用。单一密度的块体气凝胶已经成功应用于火星车和低温流体容器的隔热装置中, 而梯度密度块体气凝胶材料则由于其复合的物理性质(密度相关量)在空间高速粒子的捕获装置中有独特的应用, 并有望应用于高效隔

热和高分辨率宇宙射线检测中<sup>[5-6]</sup>。单一密度气凝胶材料的研究是梯度密度气凝胶研究的基础。梯度密度气凝胶的合成结合了单一密度气凝胶的合成思路与特殊复合工艺, 其物理性质也基于单一密度气凝胶材料物性的复合。

本文拟从单一密度气凝胶的合成方法、性能与应用出发, 重点介绍梯度密度气凝胶的复合工艺、性能及其在空间探索领域的应用, 并讨论该技术的前景。

## 1 单一密度气凝胶材料

通常合成的气凝胶都是单一密度的材料。直接从成分上来区分, 单一密度气凝胶则可以分为氧化物气凝胶、有机/碳气凝胶、硫族气凝胶和其他种类气凝胶等<sup>[6]</sup>, 其中氧化物气凝胶中的二氧化硅气凝胶和有机/碳气凝胶合成工艺简单, 微结

收稿日期: 2010-09-26; 退修日期: 2010-11-22; 录用日期: 2011-01-06; 网络出版时间: 2011-03-30 13:05:04

网络出版地址: www.cnki.net/kcms/detail/11.1929.V.20110330.1305.002.html

DOI: CNKI:11-1929/V.20110330.1305.002

基金项目: 国家“863”计划; 国家自然科学基金(50802064, 11074189); 国家科技支撑计划(2009BAC62B02); 新世纪优秀人才支持计划(NCET-08-0405); 上海市纳米专项(0952nm00900, 0952nm00700)

\* 通讯作者. Tel.: 021-65980228 E-mail: zhoubin863@tongji.edu.cn

引用格式: 杜艾, 周斌, 钟艳红, 等. 空间探索用梯度密度气凝胶的合成与应用进展[J]. 航空学报, 2011, 32(6): 961-970. Du Ai, Zhou Bin, Zhong Yanhong, et al. Progress in preparation and application of density-graded aerogels for space exploration[J]. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica, 2011, 32(6): 961-970.

构控制研究成熟,性能优异,其特点在于:①力学性能相对于其他气凝胶更加优异,成型性更好,不易被破坏;②高温-低温范围适应性强,能应对空间探索时可能出现的低温或高温环境;③压力忍耐性强,能适应材料工作时可能面对的高压或者真空环境;④抗辐射能力强,可在多种辐射环境下稳定的工作。这些优良的性质,将有利于气凝胶在空间探索方面的应用。

### 1.1 单一密度气凝胶的合成方法

气凝胶的合成一般包括溶胶凝胶法获得湿凝胶和湿凝胶的干燥两个主要过程,其中溶胶凝胶法是气凝胶结构形成和控制的关键。下面将以溶胶凝胶过程为基础介绍多类单一密度气凝胶的合成方法。

#### 1.1.1 $\text{SiO}_2$ 气凝胶的合成

目前, $\text{SiO}_2$  气凝胶的常用合成方法按照溶胶凝胶机理的不同可以分为一步法和二步法。一步法由法国里昂大学的 Teichner 课题组(1968年)首次报道<sup>[7]</sup>,以正硅酸四甲酯为前驱体、酸或碱为催化剂,通过其水解和缩聚过程一步反应获得了湿凝胶。湿凝胶再经过老化和超临界流体干燥过程,即可制备得到  $\text{SiO}_2$  气凝胶。该方法在经过不断摸索和改进之后,不但能更安全、更低成本、更快速地合成性能更加优良的  $\text{SiO}_2$  气凝胶,还被发展成为能够合成多种类氧化物气凝胶的通用方法。二步法主要被用于合成超低密度  $\text{SiO}_2$  气凝胶。1990年,Hrubesh 等以正硅酸乙酯为前驱体,通过酸性催化水解和碱性催化缩聚两步工艺获得了密度仅为  $3 \text{ mg/cm}^3$  的  $\text{SiO}_2$  气凝胶<sup>[8]</sup>。二步法合成的气凝胶相对一步法合成的气凝胶来说微结构更加纤细、密度更低、透明性更好、均匀性更高<sup>[9]</sup>。

#### 1.1.2 有机/碳气凝胶的合成

有机/碳气凝胶是 20 世纪 80 年代由 Pekala 首次采用间苯二酚和甲醛反应制备而得<sup>[10]</sup>,其合成思路在于:首先,通过结合酚醛反应和溶胶-凝胶工艺合成出以碳-碳为主要网络骨架的酚醛树脂基纳米多孔材料,即有机气凝胶(RF 气凝胶);

接着,有机气凝胶在保护气氛下高温热解、碳化,最后获得碳气凝胶。1995 年美国圣地亚哥国家实验室的 Even 等运用高温二氧化碳氧化气氛对碳气凝胶进行了活化,使得气凝胶的比表面积大幅增加<sup>[11]</sup>。随着合成技术的发展,有机/碳气凝胶的前驱体种类逐渐拓展,常见的有苯酚/糠醛(PF)、甲酚/甲醛(CF)、聚异氰酸酯(PUR)、苯酚/三聚氰胺(PM)、三聚氰胺/甲醛(MF)和聚氯乙烯(PVC)等等,基本合成思路与 RF 气凝胶的合成相仿。有机/碳气凝胶的结构较通常的  $\text{SiO}_2$  气凝胶更为精细、强度更高、低温和高温的忍耐度更高、高温红外辐射热导也明显更低,在高温、低温和全温范围或者真空、高压或承重等条件下的保温隔热有独特的应用<sup>[12]</sup>。

#### 1.1.3 其他气凝胶的合成方法

其他气凝胶的合成方法很多,对于氧化物气凝胶来说,通用的合成方法有传统溶胶凝胶法(上述 Teichner 法)、环氧化物添加法和无机分散溶胶凝胶法 3 种<sup>[13]</sup>,其中无机分散溶胶凝胶法的制备范围广、成型性好、密度低,适合合成低价态元素( $\text{Li}^+$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ )、中低 Z 高价态元素( $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Ti}^{4+}$ )和高 Z 元素氧化物气凝胶<sup>[14-16]</sup>。对于硫族化合物气凝胶来说,主要采用反胶束法获得硫化物纳米粒子,再将这些纳米粒子重新分散,添加凝胶促进剂使其交联成为三维网络结构从而凝胶<sup>[17]</sup>。其他气凝胶的合成方法还有很多,如溶剂修饰法制备高比表面积  $\text{MgO}$  气凝胶、 $\text{V}_2\text{O}_5$  粉体与双氧水为反应物合成  $\text{V}_2\text{O}_5$  气凝胶、 $\text{Si}(\text{NHMe})_4$  为源合成 Si-N 骨架气凝胶等等<sup>[18-20]</sup>。这些方法适用面较窄,在此不再一一详述。

### 1.2 单一密度气凝胶在空间探索中的应用

#### 1.2.1 超级隔热材料

气凝胶材料是一种理想的隔热材料,其热传递方式主要包括气体热传导、固体热传导和热辐射 3 种。气体热传导主要通过气体分子的相互碰撞来进行,气凝胶拥有连续的介孔结构,孔洞尺寸与气体分子的平均自由程相当,限制了分子碰撞,从而具有很低的气体热导率;气凝胶的孔隙率超高( $>99\%$ ),固体含量超低,再加上纳米边界效

应,气凝胶材料的固体热导率超低,甚至远远低于按照固体含量估算的固体热导率<sup>[21]</sup>。辐射热传递则与环境温度和气凝胶的光学性质有关。

在空间探索中可能需要的隔热应用主要有低温隔热、高温隔热和宽温度范围隔热3种。低温隔热技术主要应用于火箭携带的低温液体燃料(液氢、液氧等)容器和低温环境(液氮温度)惯性质量/引力质量探测器<sup>[22-23]</sup>。在较低的温度下,辐射波长较长,辐射强度低,热传递主要由固体和气体热导来决定。气凝胶的特殊结构使其在低温下具有优异的保温效果。此外,气凝胶的结构和强度可以承受剧烈振动和常压-真空的急剧变化,能适应发射、升空过程和太空等复杂环境下的工作要求。

高温隔热技术主要应用于空间探索飞行器和火箭控制系统的保护。在发射升空阶段,飞行器或火箭的外壳与地球上的空气发生摩擦,温度将急剧上升至数百摄氏度。 $\text{SiO}_2$ 气凝胶可以耐受 $600\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ 的高温,但是在高温辐射的波长范围内, $\text{SiO}_2$ 气凝胶属于光学薄介质,热传递将大幅提高<sup>[24]</sup>。采用 $\text{TiO}_2$ 粉体、纤维或者碳粉等光学厚介质作为复合剂能够大副降低气凝胶在高温下的热导率<sup>[25]</sup>。而如果能够改善 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 或 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 气凝胶成型性差的问题,就有望获得更好的高温隔热性能。另外,惰性气体保护下的有机/碳气凝胶的固体、气体热导率较低,并且本身就是光学厚介质,还能承受 $1\ 200\text{ }^\circ\text{C}$ 以上的高温,是理想的高温超级隔热材料<sup>[12]</sup>。

基于笔者所在实验室的研究发现, $\text{SiO}_2$ 气凝胶和碳气凝胶在多次经历 $-160\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$ 的承压热机械性能测试后,气凝胶均没有损坏,体积收缩率很低<sup>[26-27]</sup>,详细结果将随后报道。在行星或卫星探索时,可能遇到昼夜温差极大的极端环境。以火星为例,火星天空、 $\text{CO}_2$ 大气和地表的温度变化范围分别为 $-175\sim -125\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $-120\sim 0\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $-120\sim 30\text{ }^\circ\text{C}$ 。能适应较宽温度范围并且具有极低热导率的气凝胶材料成为星球环境隔热系统的首选<sup>[28]</sup>。美国早在1996年探路者号(Pathfinder)的火星登陆车上就采用块体 $\text{SiO}_2$ 气凝胶作为隔热材料,该技术一直延续到现在<sup>[29]</sup>。中国的探月计划正在快速的实施中,2010年底发射的“嫦娥二号”将为下一步月球软着陆做准备。在月球 $-180\sim 150\text{ }^\circ\text{C}$ 的极端温度范围内<sup>[30]</sup>,超级隔

热气凝胶材料将发挥重要作用。

### 1.2.2 太空高速粒子防护

太空和月球环境接近真空,而火星上的 $\text{CO}_2$ 大气也非常稀薄(表面大气压仅为 $500\sim 700\text{ Pa}$ ),无法抵挡太空环境中的“高速粒子雨”。这些高速运动的粒子给飞行器或人类自身的空间探索活动带来巨大的危险。气凝胶能适应高低温度和高低气压的变化,承受宇宙辐射的影响,而结构和性质不发生变化。更为重要的是,低密度气凝胶纳米量级的连续分支骨架结构能有效的相对速度高达数千米每秒、直径长达数毫米的粒子进行减速,使之实现软着陆,而气凝胶自身不会发生破裂<sup>[31]</sup>。这个特点一方面可以用来进行高速粒子捕获实验(1.3节中将详细讨论),另外一方面可以用做防护材料。美国新一代的火星宇航服准备采用数厘米的气凝胶作为隔热与防护层;而未来在对火星或月球等星球进行深度探索时,可能需要建设星球基地。具有高效隔热、低运输成本(低密度)、高防护能力的气凝胶是理想的基地建筑材料。在美国宇航局对未来空间探索的想象蓝图中,甚至出现了在外星球上大量生产、加工和使用气凝胶的景象。

### 1.2.3 天体物理研究

当带电粒子的速度超过电介质中的光速时,电介质中就会产生光子,这种现象叫做切伦科夫辐射(Cherenkov radiation)。切伦科夫探测器不仅可以帮助检测微量或低浓度的生物大分子、核反应过程中产生的高速带电粒子和粒子物理实验中的粒子识别,还可以用于天体物理学研究。高能宇宙射线与地球大气相互作用可以产生极高速的正负电子对,通过对这些正负电子对的检测可以确定宇宙射线的来源和强度。另外,切伦科夫探测器还可以直接检测来自巨大星体产生的高能 $\gamma$ 射线,来观测超新星遗迹和耀变星体辐射。切伦科夫辐射产生的电磁波的角度和强度都与绝缘媒介的折射率有关,气凝胶拥有介于固体和气体之间的折射率( $1.007\sim 1.07$ , $1\ 000\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理后可以达到 $1.1\sim 1.25$ ),其检测的带电粒子相对速度阈值约为 $0.935\sim 0.993$ <sup>[32]</sup>。对于极高动量的高速粒子( $>4\text{ GeV}/c$ , $\pi$ -K分离)来说,气凝胶是

唯一的固体检测材料。

不同的方法适合于合成不同成分、结构和性能的气凝胶,传统溶胶凝胶法合成的  $\text{SiO}_2$  基气凝胶、环氧化物添加法或无机分散溶胶凝胶法合成的高熔点氧化物基气凝胶与酚醛聚合合成的有机/碳气凝胶适合于低温、高温或宽温度范围环境下的隔热应用;酸性催化水解和碱性催化缩聚两步工艺合成的低密度或超低密度  $\text{SiO}_2$  气凝胶材料则特别适合于高速粒子防护;而目前在切伦科夫探测器中应用的  $\text{SiO}_2$  气凝胶材料则均通过一步或两步传统溶胶凝胶法来合成。单一密度气凝胶的合成、性能和应用将对梯度密度气凝胶材料的复合、设计和应用起到指导性作用。

## 2 梯度密度气凝胶材料

梯度材料是一类按照设计将不同厚度、不同性质的物质层复合在一起的功能性材料<sup>[33]</sup>。由于气凝胶的物理性质均为其密度的相关量,所以梯度密度气凝胶材料具备复合的物理性质,如梯度分布的孔隙率、折射率、弹性模量、比表面积、声速和声阻抗等,可以根据需要设计出阻抗匹配元件、高分辨切伦科夫媒介、“软着陆”高速粒子捕获材料和冲击波传输特性复杂靶型等。梯度密度气凝胶材料按照成分来区分可以分为梯度密度  $\text{SiO}_2$  气凝胶、梯度密度有机/碳气凝胶和其他梯度密度气凝胶(其他单元成分,或者浓度梯度)等;按照密度分布特征可以分为连续分布梯度密度气凝胶(Gradient-density aerogel)和层状分布梯度密度气凝胶(Graded-density aerogel)。梯度密度气凝胶的单元合成技术和复合工艺较为复杂,不同的成分和不同的密度分布均具备不同的制备方法,目前国际上只有少数几个机构掌握其合成技术。梯度密度气凝胶的单元合成技术(包括溶胶、凝胶或气凝胶的合成技术)与单一密度气凝胶的相仿,下面将重点介绍梯度密度气凝胶的复合思路。

### 2.1 梯度密度气凝胶的复合工艺

#### 2.1.1 温度梯度合成法与高速离心合成法

温度梯度合成法是早期用来合成声阻抗匹配气凝胶材料的一种方法。声阻抗匹配材料可以有效地提高声传感器和介质之间的能量转换效率。

要实现声阻抗匹配需要材料厚度为  $1/4$  波长并且其声阻抗呈梯度分布。温度梯度合成法制备的  $\text{SiO}_2$  气凝胶符合这两个条件。1992年, Gerlach 等采用梯度分布的温度场对  $\text{SiO}_2$  气凝胶进行热处理,利用气凝胶在不同温度下的致密化程度不同而产生不同的密度,而气凝胶的声阻抗又是其密度的相关量,所以合成出来的气凝胶具备声阻抗梯度<sup>[34]</sup>。该方法合成出来的气凝胶的密度连续分布,结构完整,性质均匀,但是其单位深度的密度差别小。高速离心法的思路与温度梯度法异曲同工<sup>[35]</sup>,其利用离心力随离心位置的不同而产生不同浓度的  $\text{SiO}_2$  溶胶,再经过凝胶化和超临界流体干燥工艺,也可以合成出梯度密度气凝胶,如图 1 所示。但是这种方法和温度梯度合成法一样,单位深度的密度差别较小,在特殊场合难以应用。

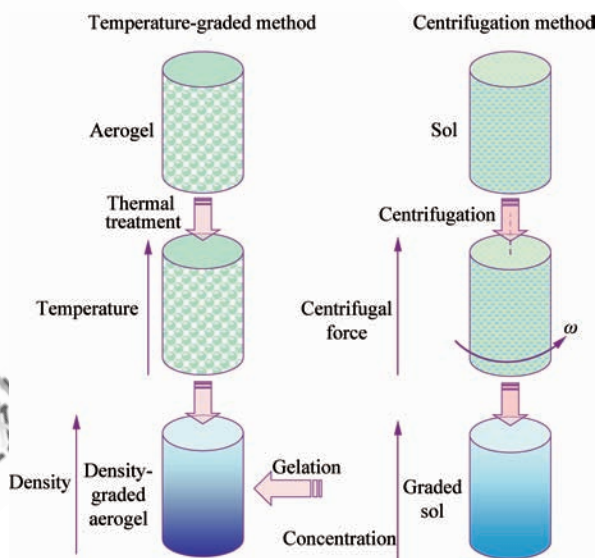


图 1 温度梯度合成法与高速离心合成法示意图

Fig. 1 Schematic diagram of temperature-gradient method and high-speed centrifugation method

#### 2.1.2 分层粘贴法

分层粘贴法出现于美国劳伦斯利弗莫尔实验室(Lawrence Livermore National Laboratory, LLNL)的技术报告中,是一种将不同密度和厚度的单一密度气凝胶薄片粘贴在一起后进行干燥而获得梯度密度气凝胶材料的方法<sup>[36]</sup>。该方法工艺相对简单,只需要制备单一密度气凝胶薄片就可以了,并且合成的气凝胶的密度差别可以非常大,密度分布也容易调节。然而该方法也存在着

技术难点:①粘贴时粘结剂容易损坏气凝胶;②气凝胶的厚度难以精确控制。碳气凝胶结构稳定,强度较高,不容易被液体或溶胶损坏,所以该方法一般只用来合成梯度密度碳气凝胶。气凝胶的制备和厚度控制问题在国外没有相关报道,而同济大学的钟艳红和周斌等采用微模具法合成出了厚度精确控制的碳气凝胶薄片,并采用合适的  $\text{SiO}_2$  溶胶作为粘贴剂,解决了上述两个难题,其工艺思路如图 2 所示<sup>[37-38]</sup>。

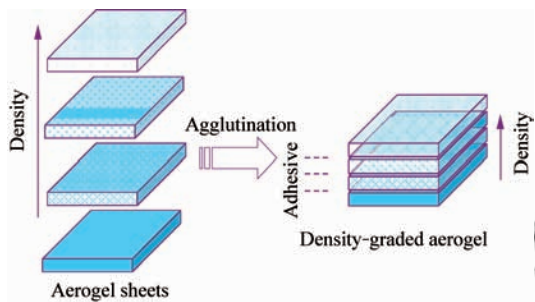


图 2 分层粘贴法示意图

Fig. 2 Schematic diagram of multilayer-pasted method

### 2.1.3 逐层凝胶法

分层粘贴法合成的气凝胶由于粘结剂的影响在层与层之间容易形成密度突变层,而采用逐层凝胶法即可消除粘结剂层的影响。逐层凝胶法的工艺如图 3 所示:首先将已添加溶胶促进剂的高目标密度溶胶注入模具中静置,待其凝胶后在凝胶上面再注入较低目标密度的溶胶;该溶胶凝胶后,再于其上注入更低目标密度的溶胶,静置待其凝胶;如此往复多次,即可获得梯度密度的湿凝胶。湿凝胶再经过超临界流体干燥工艺即可获得密度梯度分布的气凝胶材料。该方法的技术难点在于多层凝胶的凝胶时间控制、上层溶胶的添加时机(下层凝胶过长则分界面太明显,凝胶过短则界面不平整)以及单层凝胶的厚度控制。同济大学归佳寅和周斌等改进溶胶-凝胶工艺,摸索逐层溶胶添加工艺,采用精确液体转移装置,制备出外观完整、密度差别较大的梯度密度  $\text{SiO}_2$  气凝胶材料<sup>[39]</sup>。

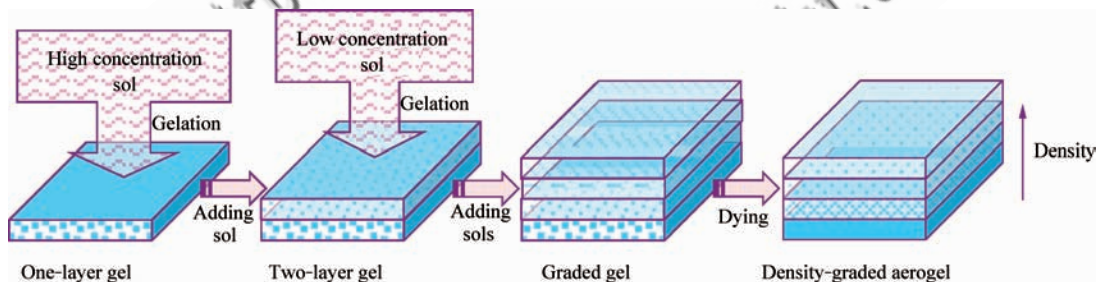


图 3 逐层凝胶法示意图

Fig. 3 Schematic diagram of layer-by-layer gelation method

### 2.1.4 梯度溶胶共凝胶法

由于凝胶化后,材料表面溶剂的挥发会导致凝胶表层的致密化(最终制备的气凝胶具有一薄层的“皮”),所以逐层凝胶法制备的气凝胶材料的每个界面处均存在一层致密层,使其密度梯度存在着突变。梯度溶胶共凝胶法是通过制备目标密度梯度分布的溶胶,静置凝胶化后,再通过超临界流体干燥获得梯度密度气凝胶的工艺<sup>[40]</sup>。该方法没有使每层凝胶与空气接触,从而避免了“皮”的产生;而由于全部液面的水平度和平整度均可以调节,该方法还能使得最终获得的气凝胶的水平

密度更加均匀。同济大学归佳寅等尝试采用该方法制备密度渐变气凝胶<sup>[41]</sup>,并成功合成出连续梯度密度气凝胶<sup>[42]</sup>。

该方法最引人注目的地方还在于它可以制备连续梯度密度的气凝胶材料。采用程序控制的精密移液装置来精确控制工艺参数,采用梯度混合仪来获得连续梯度溶液,采用特殊微扰扩流模具来减少液面扰动,采用超临界流体干燥来避免干燥损坏,从而获得密度连续变化的气凝胶材料,其合成示意图如图 4 所示。该方法是目前可以获得单位深度的密度差别大并且密度分布连续的唯一方法。通过程序控制的精密移液系统,还可以根

据需要合成不同成分与不同密度-深度曲线的连续梯度密度气凝胶材料。

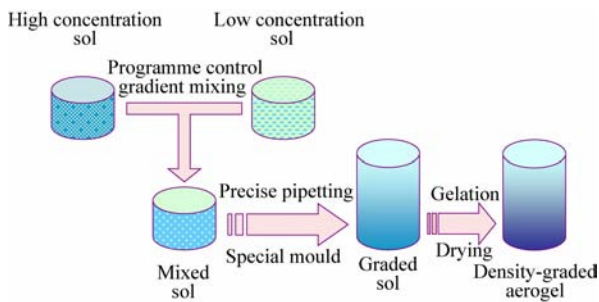


图4 梯度溶胶共凝胶法示意图

Fig. 4 Schematic diagram of gradient-sol co-gelation method

上述4种复合工艺制备的梯度密度气凝胶材料均有不同的应用范围,从温度梯度法或高速离心法、分层粘贴法、逐层凝胶法到梯度溶胶共凝胶法,其合成技术难度、结构精细程度、单位深度的密度差异与过渡均匀性等方面均有改善。总体来看,梯度气凝胶遵循着由单位深度的低差异到高差异、由分层梯度到连续梯度(界面消除)、由低控制精度向高控制精度、由均匀梯度向任意设计梯度的发展规律。梯度溶胶共凝胶法合成的连续梯度密度气凝胶材料可控性好、性能优异,将在空间探索中发挥越来越重要的作用。

## 2.2 梯度密度气凝胶在空间探索中的应用

### 2.2.1 高速粒子捕获

在1.2.2节中提到气凝胶是优良的高速粒子“软着陆”媒质,它密度低,对高速粒子的“黏附性”较好,缓冲能力强,在捕获粒子时的热效应和破坏均较低,只留下一个胡萝卜形的撞击痕迹。然而,对于速度约为6 km/s的高速粒子(彗星尾部剥离的粒子,大部分粒径在1 μm以内)来说,较低密度的气凝胶所需的捕获深度太长,较高密度的气凝胶又容易对高速粒子造成损伤,所以一端密度低、另一端密度高、密度梯度分布的气凝胶块体成为完美的捕获媒质<sup>[43]</sup>。和平号空间站(MIR Station)与美国星尘计划(Stardust Project)分别采用SiO<sub>2</sub>气凝胶对太空高速粒子或物体进行了捕获,其中星尘计划中,美国国家航空航天局(National Aeronautics and Space Administration,

NASA)喷射推进实验室(Jet Propulsion Laboratory, JPL)的邹哲(Peter Tsou)与Jones等采用形如网球拍的铝质栅格来搭载双面连续梯度密度SiO<sub>2</sub>气凝胶块体阵列来捕获来自Wild2彗星(10~50 mg/cc, 4 cm×2 cm×3 cm)以及星际间(10~20 mg/cc, 4 cm×2 cm×1 cm)的高速粒子<sup>[40, 44]</sup>。而SiO<sub>2</sub>气凝胶除了密度分布范围广之外,密度低、透明度高、纯度高、对温度压强的承受能力强、耐辐射能力强等优点也是决定了它非常适合做捕获材料<sup>[45]</sup>。

高速离子捕获用气凝胶材料在制备过程和送入太空之前需要进行多方面严格的控制与检测。通过样品特殊纯化以及全制备过程超净操作来确保样品的纯度;在实验室环境内采用轻气炮(Light gas gun)产生的高速粒子对气凝胶样品进行轰击,来考察其粒子捕获能力;考察样品的尺寸、外形以及缺陷来保证其质量;通过无机和有机的化学测试来准确地认识该材料的成分;加载振动实验来考察在升空过程与太空环境可能存在的高振动条件下样品是否会损坏或者脱落;加载热冲击实验来考验样品对高温、低温以及极大的温度变化的耐受能力;采用激光对样品的折射率进行测量来标度其密度分布等等。这些有效而严谨的检测保证了捕获实验的安全进行,提高了捕获样本的分辨率。而捕获完样本的气凝胶阵列被封存带回地球,再经过显微分析、冲击特性、有机成分、同位素成分、元素成分、红外光谱、矿物学和岩石学等无损或有损测试,获得捕获物尺寸、速度、结构、成分、生成时间和来源等方面的信息,并被2006年12月15日的Science杂志选择进行专题报道<sup>[45]</sup>。这些研究增进了人类对彗星的了解。NASA还在SCIM(Sample Collection for the Investigation of Mars)计划中捕获火星大气尘埃以及火星空气。随着中国航空航天技术的发展,轻质低成本的气凝胶捕获材料的应用前景也将十分广泛。

### 2.2.2 高分辨切伦科夫探测器

上文中提到单一密度块体气凝胶在切伦科夫探测器上被大量使用。在厚度一定的情况下,切伦科夫辐射产生电磁波的角度 $\theta$ 和强度 $I$ 都由粒子的速度和媒质的折射率决定,其关系如下<sup>[46]</sup>:

$$\theta = \arccos \frac{1}{\beta n} \quad (1)$$

$$I \propto 1 - \frac{1}{(\beta n)^2} \quad (2)$$

式中: $\beta$ 为带电粒子的相对速率(其速率与真空中的光速的比值); $n$ 为媒质的折射率。

圆环成像切伦科夫(Ring Imaging Cherenkov, RICH)探测器的精度与气凝胶层的厚度有关:厚度越大,带点粒子的作用距离越长,发出的光子总强度也越大,但是由于辐射厚度的增加,光子环的宽度也随之增加,单位面积的发光强度没有提高;反之亦然。通过单纯调节厚度并不能有效地提高探测精度,而利用多层折射率梯度的气凝胶(密度从低到高的梯度分布)的聚焦作用则可以提高极高动量带电粒子的检测精度。低折射率气凝胶层的辐射角度小,高折射率气凝胶层的辐射角度大,通过设计可以使两层气凝胶的光子环重合,从而大幅提高单位面积的光强,提高检测分辨率,如图5所示<sup>[47]</sup>。

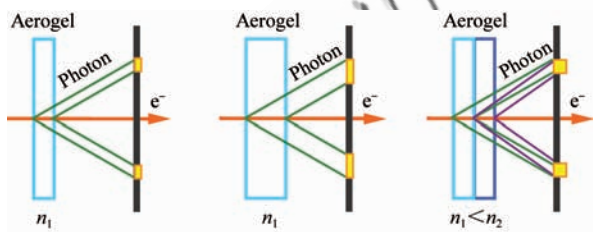


图5 梯度密度气凝胶提高切伦科夫探测器分辨率示意图  
Fig. 5 Mechanism of how density-gradient aerogel improves the resolution of Cherenkov detection

### 2.2.3 新型超级隔热材料

在常压环境下,单一密度气凝胶材料是最佳的隔热材料;在高真空环境下,其隔热性能将提高1个数量级。而研究表明,组合的多层气凝胶隔热材料(Multilayer Insulation, MLI)具有特殊的隔热性能:在常压或低真空环境下,其隔热效果仅为单一密度气凝胶的50%;而在高真空环境下,MLI的隔热性能将大幅上升2~3个数量级<sup>[48]</sup>。这种组合的材料并没有经过粘接,其空隙中的空气可能增加了热传递,从而使得隔热性能下降。多层梯度材料既可以保持单一材料的整体性,又具备多层材料优良的隔热性能,将提高空间探索中普遍存在的高真空环境的隔热效率。此外,单

一密度气凝胶在高温隔热过程中,由于其热导率极低,表层材料所经受的温度将比内层材料的温度高很多,在经历多次热冲击后容易被疲劳破坏;而热导率由外向内逐渐降低的梯度密度气凝胶将“温和”地达到隔热效果,缓解热冲击,提高热疲劳寿命<sup>[49]</sup>。

### 3 总结与展望

气凝胶材料兼具纳米结构和宏观特征,以其独特的性质在空间探索中发挥出重要作用。系统介绍了单一密度气凝胶和梯度密度气凝胶的合成技术以及其在空间探索领域的应用。

在单一密度气凝胶的合成与应用方面,归纳了多种气凝胶的合成方法,结构特性好、合成技术成熟的SiO<sub>2</sub>气凝胶和有机/碳气凝胶是空间探索中主要采用的气凝胶材料,而耐高温或阻隔辐射的特殊气凝胶(如Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>或Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>气凝胶)则是有待开发的新型空间探索用材料;气凝胶具有环境适应性好、热导率超低、密度范围超广以及折射率介于气态和普通凝聚态物质之间等特点,使之成为超级隔热、高速粒子防护和天体物理研究等方面的理想材料。

而在梯度密度气凝胶的合成与应用方面,介绍了早期方法、分层粘贴法、逐层凝胶法和梯度溶液共凝胶法的复合机理和适用范围,并通过设计梯度密度气凝胶的功能梯度特性来满足其在高速粒子捕获、高分辨切伦科夫检测和高效隔热等方面的应用需求。

总体看来,空间探索用的气凝胶遵循着由单一密度向梯度密度、由密度梯度向功能梯度、由分层梯度向连续梯度、由连续梯度合成向梯度曲线设计的精细化研究趋势,针对空间探索中不同的温度、真空度、气氛、辐射等环境和各种环境变化的应用特点,梯度密度气凝胶也将发挥出愈来愈重要的作用,开创的方法、新颖的设计、优良的性能和特殊的应用将应运而生,必将极大推动中国空间探索领域的发展。

### 致谢

特别感谢美国喷气推进实验室邹哲(Peter Tsou)教授对本文的指导。

## 参 考 文 献

- [1] Fricke J, Emmerling A. Aerogels[J]. *Journal of American Ceramic Society*, 1992, 75(8): 2027-2036.
- [2] Pierre A C, Pajonk G M. Chemistry of aerogels and their applications[J]. *Chemical Review*, 2002, 102(11): 4243-4265.
- [3] Fricke J, Emmerling A. Aerogels—preparation, properties, applications[J]. *Structure and Bonding*, 1992, 77: 37-87.
- [4] 陈海宁, 邢雅兰, 李哲, 等. SiO<sub>2</sub> 溶胶作用下电沉积锌电极性能研究[J]. *航空学报*, 2009, 30(6): 1150-1155.  
Chen Haining, Xing Yalan, Li Zhe, et al. Effect of SiO<sub>2</sub> sol on performance of electrodeposited zinc electrodes[J]. *Acta Aeronautica et Astronautica Sinica*, 2009, 30(6): 1150-1155. (in Chinese)
- [5] Jones S M. Aerogel: space exploration applications[J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2006, 40(2): 351-357.
- [6] 杜艾. 无机分散溶胶凝胶法制备块体氧化物气凝胶: 合成、机理与应用[D]. 上海: 同济大学物理系, 2010.  
Du Ai. Monolithic oxidic aerogels via dispersed inorganic sol-gel method: synthesis, mechanism and applications [D]. Shanghai: Department of Physics, Tongji University, 2010. (in Chinese)
- [7] Nicolao G A, Teichner S J. New preparation process for silica xerogels and aerogels, and their textural properties [J]. *Bulletin de la Societe Chimique de France*, 1968(5): 1900-1906.
- [8] Hrubesh L W, Tillotson T M, Poco J F. Characterization of ultralow-density silica aerogels made from a condensed silica precursor[J]. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 1990, 180: 315-319.
- [9] 徐超, 周斌, 吴广明, 等. 超低密度 SiO<sub>2</sub> 气凝胶的制备及成型研究[J]. *强激光与粒子束*, 2005, 17(11): 1674-1678.  
Xu Chao, Zhou Bin, Wu Guangming, et al. Preparation and molding of ultralow-density silica aerogels[J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2005, 17(11): 1674-1678. (in Chinese)
- [10] Pekala R W. Low density, resorcinol-formaldehyde aerogels: United States Patent, 4997804[P]. 1991-05-03.
- [11] Even W R, Crocker R W, Hunter M C, et al. Surface and near-surface structure in carbon microcellular materials produced from organic aerogels and xerogels[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1995, 186: 191-199.
- [12] Lu X, Arduini-Schuster M C, Kuhn J, et al. Thermal conductivity of monolithic organic aerogels[J]. *Science*, 1992, 255(5047): 971-972.
- [13] 杜艾, 周斌, 沈军, 等. 块体气凝胶的通用制备方法进展[J]. *原子能科学技术*, 2010, 44(8): 1006-1013.  
Du Ai, Zhou Bin, Shen Jun, et al. Progress on universal methods to prepare monolithic aerogels[J]. *Atomic Energy Science and Technology*, 2010, 44(8): 1006-1013. (in Chinese)
- [14] 杜艾, 李宇农, 周斌, 等. ICF 用铜基低密度气凝胶靶材料研制[J]. *原子能科学技术*, 2008, 42(9): 794-798.  
Du Ai, Li Yunong, Zhou Bin, et al. Preparation method of monolithic copper oxide aerogels[J]. *Atomic Energy Science and Technology*, 2008, 42(9): 794-798. (in Chinese)
- [15] Du A, Zhou B, Shen J, et al. Monolithic copper oxide aerogel via dispersed inorganic sol-gel method[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2009, 355(3): 175-181.
- [16] 肖淑芳, 周斌, 万慧军, 等. 无机分散溶胶-凝胶法制备块状锂基气凝胶[J]. *原子能科学技术*, 2008, 42(S1): 21-25.  
Xiao Shufang, Zhou Bin, Wan Huijun, et al. Monolithic lithium-based aerogels via dispersed inorganic sol-gel method[J]. *Atomic Energy Science and Technology*, 2008, 42(S1): 21-25. (in Chinese)
- [17] Mohanan J L, Brock S L. A new addition to the aerogel community: unsupported CdS aerogels with tunable optical properties [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2004, 350: 1-8.
- [18] Utamapanya S, Klabunde K J, Schlup J R. Nanoscale metal oxide particles/clusters as chemical reagents: synthesis and properties of ultrahigh surface area magnesium hydroxide and magnesium oxide[J]. *Chemistry of Materials*, 1991, 3(1): 175-181.
- [19] Wu G M, Wang A R, Zhang M X, et al. Investigation on properties of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MWCNTs composites as cathode materials[J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2008, 46(1): 79-85.
- [20] Hassan S, Hector A L, Hyde J R, et al. A non-oxide sol-gel route to synthesise silicon imidonitride monolithic gels and high surface area aerogels[J]. *Chemical Communications*, 2008(42): 5304-5306.
- [21] Fricke J, Caps R. Heat transfer in thermal insulations: Recent progress in analysis[J]. *International Journal of Thermophysics*, 1988, 9(5): 885-895.
- [22] Fesmire J E, Sass J P. Aerogel insulation applications for liquid hydrogen launch vehicle tanks [J]. *Cryogenics*, 2008, 48(5-6): 223-231.
- [23] Fesmire J E. Aerogel insulation systems for space launch applications[J]. *Cryogenics*, 2006, 46(2-3): 111-117.
- [24] 沈军, 周斌, 吴广明, 等. 纳米孔超级绝热材料气凝胶的制备与热学特性[J]. *过程工程学报*, 2002, 2(4): 341-345.  
Shen Jun, Zhou Bin, Wu Guangming, et al. Preparation



- and investigation of nanoporous super thermal insulation; silica aerogels[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2002, 2(4): 341-345. (in Chinese)
- [25] 王玉, 沈军, Fricke J. 高效隔热材料掺 TiO<sub>2</sub> 及玻璃纤维硅石气凝胶的研制[J]. 材料研究学报, 1995, 9(6): 568-572. Wang Jue, Shen Jun, Fricke J. Preparation and investigation of highly effective thermal insulations; silica aerogels doped with TiO<sub>2</sub> powder and ceramic fiber[J]. Chinese Journal of Materials Research, 1995, 9(6): 568-572. (in Chinese)
- [26] 李龙翔. SiO<sub>2</sub> 气凝胶材料力学与成型性能研究[D]. 银川: 宁夏大学物理系, 2010. Li Longxiang. Mechanical and formation properties of SiO<sub>2</sub> aerogels [D]. Yinchuan: Department of Physics, Ningxia University, 2010. (in Chinese)
- [27] 钟艳红, 周斌, 归佳寅, 等. 超低密度碳气凝胶结构表征及性能研究[J]. 原子能科学技术(待发表). Zhong Yanhong, Zhou Bin, Gui Jiayin, et al. Research into structural characteristic and properties of ultralow-density carbon aerogels[J]. Atomic Energy Science and Technology (in Press). (in Chinese)
- [28] Schlitt R, Bodendieck F, Serène F. Thermal performance tests of different insulation materials in a simulated mars environment[C]// Fourth International Symposium Environmental Testing for Space Programmers. Palais de Congrès; European Space Agency, 2001: 121-128.
- [29] Novak K S, Phillips C J, Birur G C, et al. Development of a thermal control architecture for the Mars exploration rovers[C]// Space Technology Applications International Forum. Albuquerque; University of New Mexico, 2003: 1-12.
- [30] 王闯, 邓宗全, 高海波, 等. 国内外月球着陆器研究状况[J]. 导弹与航天运载技术, 2006(4): 31-36. Wang Chuang, Deng Zongquan, Gao Haibo, et al. Development status of lunar landers[J]. Missile and Space Vehicles, 2006(4): 31-36. (in Chinese)
- [31] Domínguez G, Westphal A J, Jones S M, et al. Energy loss and impact catering in aerogels: theory and experiment[J]. Icarus, 2004, 172(2): 613-624.
- [32] Iijima T, Adachi I, Amami M, et al. Aerogel Cherenkov counter for the BELLE experiment[J]. Nuclear Instruments Methods Physics Research A, 1996, 379(3): 457-459.
- [33] 郭洪波, 宫声凯, 徐惠彬. 梯度热障涂层的设计[J]. 航空学报, 2002, 23(5): 467-472. Guo Hongbo, Gong Shengkai, Xu Huibin. Design of gradient thermal barrier coatings[J]. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica, 2002, 23(5): 467-472. (in Chinese)
- [34] Gerlach R, Kraus O, Fricke J, et al. Modified SiO<sub>2</sub> aerogels as acoustic impedance matching layers in ultrasonic devices[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1992, 145: 227-232.
- [35] Jerri H A, Sheehan W P, Snyder C E, et al. Prolonging density gradient stability[J]. Langmuir, 2010, 26(7): 4725-4731.
- [36] Walter K. Meeting the target challenge [R]. LLNL S&TR, July/August 2007: 12-19.
- [37] 钟艳红, 周斌, 归佳寅, 等. 密度渐变多层碳气凝胶靶型的制备研究[J]. 强激光与粒子束, 2010, 23(3): 657-660. Zhong Yanhong, Zhou Bin, Gui Jiayin, et al. Research for fabrication of multilayer graded density carbon aerogel target[J]. High Power Laser and Particle Beams, 2010, 23(3): 657-660. (in Chinese)
- [38] 钟艳红, 周斌, 归佳寅, 等. 碳气凝胶薄片的制备及其表面密度致密层去除工艺[J]. 强激光与粒子束, 2010, 22(12): 2875-2879. Zhong Yanhong, Zhou Bin, Gui Jiayin, et al. Research for fabrication of carbon aerogel sheet and technics of removing its dense layer[J]. High Power Laser and Particle Beams, 2010, 22(12): 2875-2879. (in Chinese)
- [39] 归佳寅, 周斌, 杜艾, 等. 逐层凝胶法制备密度渐变 SiO<sub>2</sub> 气凝胶及界面研究[J]. 功能材料, 2010, 42(12): 2113-2116. Gui Jiayin, Zhou Bin, Du Ai, et al. Fabrication of graded density SiO<sub>2</sub> aerogel via layer-by-layer gel technique and its interface research[J]. Journal of Functional Materials, 2010, 42(12): 2113-2116. (in Chinese)
- [40] Jones S.M. A method for producing gradient density aerogel[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2007, 44(3): 255-258.
- [41] 归佳寅, 周斌, 钟艳红, 等. 溶胶共凝法制备密度渐变 SiO<sub>2</sub> 气凝胶及界面研究[J]. 航空学报, 2011, 32(5): 941-947. Gui Jiayin, Zhou Bin, Zhong Yanhong, et al. Research to fabrication of graded density SiO<sub>2</sub> aerogel via sol co-gelation technics[J]. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica, 2011, 32(5): 941-947. (in Chinese)
- [42] Gui J Y, Zhou B, Zhong Y H, et al. Fabrication of gradient density SiO<sub>2</sub> aerogel[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2011, 58(2): 470-475.
- [43] Tsou P. Silica aerogel captures cosmic dust intact[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1995, 186: 415-427.
- [44] Tsou P, Brownlee D E, Anderson J D, et al. Stardust encounters comet 81P/Wild 2[J]. Journal of Geophysical Research, 2004, 109(12): E12S01-1-8.
- [45] Special issue: Stardust[J]. Science, 2006, 314(5806): 1641-1824.
- [46] Wikipedia. Cherenkov radiation[EB/OL]. (2010-09-18) [2010-09-20] [http://en.wikipedia.org/wiki/Cherenkov\\_radiation](http://en.wikipedia.org/wiki/Cherenkov_radiation).

- [47] Arnaboldi C, Bellunato T, Calvi M, et al. Multilayer aerogel for compact RICH detectors[J]. Nuclear Physics B, 2009, 197(1): 57-61.
- [48] Johnson W L, Demko J A, Fesmire J E. Analysis and testing of multilayer and aerogel insulation configurations[C] // Transactions of the Cryogenic Engineering Conference: Advances in Cryogenic Engineering. AIP Conference Proceedings, 2010, 1218(1): 780-787.
- [49] Hemberger F, Weis S, Gudrun R, et al. Thermal transport properties of functionally graded carbon aerogels[J]. International Journal of Thermophysics, 2009, 30(4): 1357-1371.

#### 作者简介:

杜艾(1983—) 男,博士,师资博士后。主要研究方向:溶胶凝胶法机理,航天材料的合成与改性以及纳米多孔气凝胶材料的合成、性能和应用。

Tel: 021-65982762-4

E-mail: duai@tongji.edu.cn; duai000@yahoo.com.cn

周斌(1970—) 男,博士,教授,博士生导师。主要研究方向:纳米多孔气凝胶材料的合成、性能与应用,航天材料的合成与改性以及高能物理靶的合成、微加工与微装配。

Tel: 021-65980228

E-mail: zhoubin863@tongji.edu.cn

## Progress in Preparation and Application of Density-graded Aerogels for Space Exploration

DU Ai, ZHOU Bin<sup>\*</sup>, ZHONG Yanhong, LI Yunong, GUI Jiayin, SHEN Yang, SHEN Jun, WU Guangming

Shanghai Key Laboratory of Special Artificial Microstructure Materials and Technology,  
Tongji University, Shanghai 200092, China

**Abstract:** Aerogel is a kind of key functional material for space exploration. In this paper, the classification, preparation methods, composite techniques, unique properties and space-exploration applications of homogenous aerogels and density-graded aerogels are systematically introduced. In particular, the composite technique of density-graded aerogels, which is regarded as a focus of international research, is classified into early method, multilayer-pasted method, layer-by-layer gelation method and gradient-sol co-gelation method. Also, the developing trends of the density-graded aerogels are summarized as the transitions from low gradient to high gradient, from graded density to gradient density, from low control accuracy to high control accuracy, and from homogeneous gradient to designed gradient, based on the previous studies of the authors. Furthermore, several functional designs on the distributions of composition and properties (density, refractive index and thermal conductivity) of the density-graded aerogels are provided, in order to meet the requirements of hyper-velocity particle capture, high-performance thermal insulation and high-resolution Cherenkov detection.

**Key words:** density-graded; aerogels; space exploration; functional materials; synthesis; applications

**Received:** 2010-09-26; **Revised:** 2010-11-22; **Accepted:** 2011-01-06; **Published online:** 2011-03-30 13:05:04

**URL:** www.cnki.net/kcms/detail/11.1929.V.20110330.1305.002.html **DOI:** CNKI:11-1929/V.20110330.1305.002

**Foundation items:** National High-tech Research and Development Program of China; National Natural Science Foundation of China (50802064, 11074189); National Key Technology Research and Development Program (2009BAC62B02); Program for New Century Excellent Talents in University (NCET-08-0405); Shanghai Committee of Science and Technology (0952nm00900, 0952nm00700);

<sup>\*</sup> **Corresponding author.** Tel.: 021-65980228 E-mail: zhoubin863@tongji.edu.cn