综论

生物质气凝胶隔热复合材料的研究进展

郑 强 1,2, 卢文达 3,4, 叶 静 3,4, 葛龙辉 1,2, 宋梓豪 1,2, 崔 升 1,2*

(1. 南京工业大学 材料科学与工程学院 材料化学工程国家重点实验室, 江苏 南京 211816; 2. 江苏省先进无机功能复合材料协同创新中心, 江苏 南京 211816; 3. 中建三局集团有限公司, 湖北 武汉 430014; 4. 中建壹品投资发展有限公司, 湖北 武汉 430070)

摘要:为应对全球性能源消耗增加和环境问题日益严峻,推动"双碳"战略的实施及促进产业可持续发展,合理利用储量丰富和环保的生物质资源,是推进传统隔热保温材料转型升级的关键。生物质气凝胶是一种多孔材料,不仅具有传统气凝胶的优良性能,如低密度、高孔隙率和大比表面积等,还凭借其原料可再生性和"固碳"性等独特优势,在隔热保温应用中具有广阔的发展前景。该文重点介绍了生物质气凝胶的制备方法与分类,总结了生物质气凝胶复合材料的隔热传热特性,综述了生物质气凝胶复合材料在建筑、汽车工业、包装、海水淡化领域中的应用。最后,提出了生物质气凝胶面临的挑战:要达到经济、环保、高效制备要求;要满足在不同应用领域环境下的使用需求;要拓宽生物质气凝胶隔热复合材料的应用。指出未来的研究方向是设计绿色的可回收再利用的实验体系、简化工艺流程;优化制备工艺、开发适应特定应用的功能化材料;研究开发其他生物质材料、探寻新的应用领域。

关键词: 生物质; 气凝胶; 复合材料; 隔热; 双碳; 应用

中图分类号: TB332 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2025) 09-1895-14

Research progress on biomass aerogel thermal insulation composites

ZHENG Qiang^{1,2}, LU Wenda^{3,4}, YE Jing^{3,4}, GE Longhui^{1,2}, SONG Zihao^{1,2}, CUI Sheng^{1,2*}

(1. State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, College of Materials Science and Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, Jiangsu, China; 2. Jiangsu Collaborative Innovation Center for Advanced Inorganic Function Composites, Nanjing 211816, Jiangsu, China; 3. China Construction Third Engineering Bureau Group Co., Ltd., Wuhan 430014, Hubei, China; 4. China Construction Yipin Investment and Development Co., Ltd., Wuhan 430070, Hubei, China)

Abstract: In order to cope with the increasing global energy consumption and severe environmental problems, to promote the implementation of the "dual carbon" strategy as well as the sustainable development of the industry, the rational use of abundant reserves and environmentally friendly biomass resources is the key to drive the transformation and upgrading of traditional thermal insulation materials. Biomass aerogel, a type of porous material, shows a broad development prospect in insulation applications due to its excellent properties of traditional aerogel, such as low density, high porosity and large specific surface area, as well as its unique advantages of renewable raw materials and "carbon sequestration". Herein, the preparation methods and classification of biomass aerogel was specifically introduced. The heat insulation and heat transfer characteristics of biomass aerogel composites were then summarized, followed by review on the thermal insulation applications of biomass aerogel composites in the fields of construction, automotive industry, packaging, and desalination. Finally, the existing challenges of biomass aerogels were presented as to meet the requirements of economic, environmentally friendly and efficient preparation, to meet the needs of application in different fields and to broaden application prospect. At the same time, the future research directions were also discussed: To design a green recyclable experimental system and

收稿日期: 2024-08-27; 定用日期: 2024-09-26; **DOI:** 10.13550/j.jxhg.20240658

基金项目: 国家重点研发计划项目(2023YFB3812300); 全国建材行业重大科技攻关项目(202201JBGS18-01)

作者简介: 郑 强 (1997—), 男,硕士生, E-mail: 1192349708@qq.com。**联系人:** 崔 升 (1980—), 男,教授, E-mail: scui@njtech.edu.cn。

simplify the process flow; Optimize the preparation process and develop functional materials adapted to specific applications; Research and develop other biomass materials, and explore new application fields. **Key words:** biomass; aerogels; composites; thermal insulation; dual carbon; application

随着经济的快速发展,全球性能源消耗持续增 加,同时对环境的负面影响也日益显现,促使各国 采取行动以实现可持续发展。中国 2020 年提出的 "双碳"目标是国内外关注的焦点,也是推动产业绿 色转型升级的重要途径[1-2]。相关研究表明[3-4],隔热 在提高能源效率和降低全球能源消耗方面发挥着重 要作用。在传统隔热保温产业中,常见的隔热保温 材料^[5],如聚氨酯(PU)和膨胀聚苯乙烯(EPS) 等,来源于不可再生的化石原料。使用这些材料不 仅会加剧能源消耗,还会导致环境污染。因此,寻 求环保、可持续的隔热保温材料迫在眉睫。

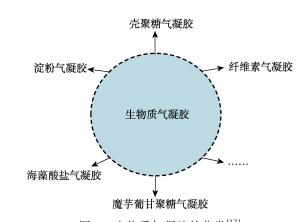
气凝胶材料具有独特的三维多孔结构、低密度、 高孔隙率和低热导率的特性[6],已成为传统石油基 泡沫保温材料的理想替代者。SiO2作为无机气凝胶, 展现出超低的热导率〔0.013 W/(m·K)〕[7], 尽管其 脆性问题已得到解决[8-9], 但其隔热性能会受到相应 的影响,限制了其广泛应用[10]。与无机气凝胶相比, 合成聚合物气凝胶,如聚酰亚胺(PI)气凝胶,具 有良好的力学性能和柔韧性能[11]。然而,它们来源 于不可再生资源,影响其可持续性发展。生物质气 凝胶通常表现出较好的力学性能,而与合成聚合物 气凝胶相比,其原材料来源广泛、可再生[12],已引 起广泛关注。生物质气凝胶作为新型绿色材料,不 仅在隔热保温应用中展现出巨大的潜力,而且更符 合可持续发展的要求,该材料的出现不但为传统隔 热保温产业带来了新的发展机遇,还为全球能源消 耗的降低提供了新的解决方案。

结合相关研究,本文将总结生物质气凝胶的制 备方法, 重点介绍生物质气凝胶及其隔热复合材料 在建筑、汽车工业、包装、海水淡化等领域的研究 进展。针对生物质气凝胶在实际应用中面临的挑战 与研究趋势进行分析,旨在为未来开发性能更优异 的生物质气凝胶隔热复合材料提供研究思路和应用 指导。

生物质气凝胶的分类与制备方法

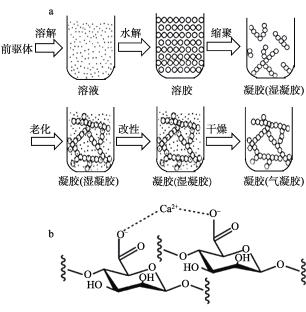
生物质气凝胶按主体构成成分大致可分为纤维 素、壳聚糖、淀粉、海藻酸盐等气凝胶[13],如图 1 所示。大多数生物质气凝胶的制备工艺与传统气 凝胶相似,采用溶胶-凝胶法,从原料溶解开始, 再到凝胶化得到凝胶(图 2a),经过干燥,最终得 到相应的生物质气凝胶。然而,不是所有生物质

气凝胶的制备都经过这些步骤[14],如纳米纤维素 可以不通过溶解,在其悬浮液中直接通过氢键作 用形成凝胶。



生物质气凝胶的分类[13]

Fig. 1 Classification of biomass aerogel^[13]



气凝胶制备过程示意图(a)[15]; 阳离子交联海藻 图 2 酸盐机理示意图(b)[16]

Fig. 2 Schematic diagram of preparation process of aerogels (a)^[15]; Schematic diagram of mechanism of cationic cross-linking process of alginate salts $(b)^{[16]}$

生物质气凝胶的凝胶化大致可分为 4 种。第一 种是均匀分散在溶液环境中的凝胶,如纳米纤维素 等,由于强的氢键作用,不需要溶解即可物理交联 形成凝胶; 此外, 如壳聚糖, 由于氨基的存在表现 出对 pH 的响应特性,因此,将一定量的 NaOH 溶 液加入到壳聚糖酸性溶液中,当 pH>6.5 后,大量的

壳聚糖聚集形成凝胶;第二种是使用阳离子交联凝胶,如海藻酸钠等,其上含有的大量羧基可被二价阳离子或三价阳离子(如 Ca²+等)连接,形成类似"蛋盒"的结构(图 2b);第三种凝胶的方式为乳液-凝胶法,它是将一种液体以液滴形式分散在另一种不相溶的液体中,并向其中加入表面活性剂作为稳定剂,通过热诱导或酸诱导等方式交联形成凝胶,可用于制备藻酸盐类和淀粉气凝胶微球;第四种凝胶的形成是通过与有机化合物交联,如甲醛等,常用来交联壳聚糖,这些醛易与壳聚糖中的羟基形成半缩醛,从而形成凝胶。

制备生物质气凝胶的最后一步为干燥过程,常用的干燥技术为超临界干燥和冷冻干燥。超临界干燥技术将溶剂加热并加压至其超临界点,消除了气体与液体之间的界面,从而形成了一种均匀的超临界流体。由于不存在毛细管作用,它不会对凝胶的微观结构造成损害,可制备出具有原结构的完整性、较大的比表面积和高孔隙率的气凝胶材料,但其设备成本相对较高,常需用超临界 CO₂干燥作为生物质气凝胶干燥手段。在冷冻干燥法中^[15],存在于溶剂孔隙中的液体在低温下被冻结,固化的溶剂晶体在低压、低温条件下升华,使液-气界面转化为固-

气界面,通过消除气液相的差异来减小毛细管作用, 但相较于超临界干燥,其干燥时间较长。

1.1 纤维素气凝胶

纤维素气凝胶具有较好的抗压强度和生物降解性,是近年来发展迅速的生物质气凝胶中最突出的类型之一^[17]。纤维素是最普遍的生物质,可从棉花秸秆、枣椰叶、马铃薯块茎、甘蔗渣等中提取;此外,纤维素链含有丰富的羟基,容易形成氢键以获得稳定的三维网络结构,为了进一步提高其稳定性,只需要很少的交联剂^[18];同时其上含有的大量羟基等活性基团也便于通过化学改性引入不同的功能性基团,增强其性能或赋予新的功能^[19]。根据原料和合成方法,纤维素气凝胶可以分为纳米纤维素气凝胶、再生纤维素气凝胶以及纤维素衍生物气凝胶三大类。

1.1.1 纳米纤维素气凝胶

纳米纤维素是指一维空间尺寸至少在 1~100 nm 的 纤维素,具有大比表面积、可功能化改性等特点,按 照其形貌、粒径大小及原料来源分类,纳米纤维素 气凝胶主要分为纤维素纳米纤维(CNF)气凝胶、纤维素纳米晶(CNC)气凝胶、细菌纤维素(BC)气凝胶^[20],其制备方法^[21]如图 3 所示。

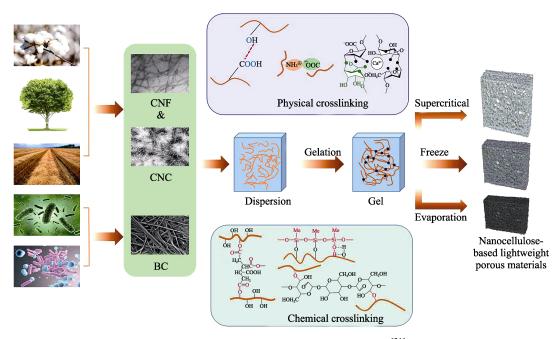


图 3 纳米纤维素气凝胶的制备方法示意图[21]

Fig. 3 Schematic diagram of preparation method of nanocellulose-based aerogels^[21]

CNF 气凝胶是以直径较小(5~20 nm)、长度较长(几百纳米至几十微米)、随机纠缠成网络的 CNF 为原料。其中,CNF 具有结晶区和无定形区,可以通过化学氧化法、机械法等手段得到^[22]。若通过化学预处理,再结合机械法提取纤维素,能够有效降低机械处理过程的能耗。如 JIANG 等^[23]以水稻秸秆

为原料,采用 2,2,6,6-四甲基哌啶氧化物 (TEMPO) 氧化结合机械脱除法,低成本制备了宽 2 nm、长 1 μm 的水稻秸秆纤维素纳米纤维,其产率高达 96.8%。随后,将得到的纤维素悬浮液经冷冻干燥制得 CNF 气凝胶。

CNC 气凝胶是以直径为 10~20 nm、长几十至几

百纳米的棒状 CNC 为原料制备的气凝胶。与 CNF 相比, CNC 不包含无定形区,结晶度较高,具有较好的力学性能,通常通过酸水解等方法获得 CNC。 ZHANG 等^[24]以桉树木浆微晶纤维素为原料,经硫酸酸解后,将超声分散过的 CNC 悬浮液滴入到 CaCl₂溶液中,用叔丁醇交换得到湿凝胶,最后经冷冻干燥,得到平均孔径为 14.8 nm 的 CNC 气凝胶,其表现出良好的抗压强度(0.102 MPa)。

而与 CNF 和 CNC 相比,由细菌发酵产生的 BC, 无木质素、半纤维素存在,因而其纯度更高(>99%), 同时还有较高的结晶性。BERGOTTINI 等^[25]以康 普茶细菌发酵的副产品为原料,经碱溶液纯化和 酸水解,随后离心去除上清液、并水洗至中性, 将得到的悬浮液超声处理,最后冷冻干燥,制得 了纤维素厚度为 50~110 nm、结晶度为 90%的 BC 气凝胶。

1.1.2 再生纤维素气凝胶

制备再生纤维素气凝胶首先需要将纤维素完全溶解在合适的溶剂中。一般采用碱/尿素、离子液体和 *N*-甲基吗啉-*N*-氧化物(NMMO)等溶剂溶解纤维素^[26]。如图 4 所示,汪宏斌^[27]将微晶纤维素

(MCC) 在 NaOH/尿素溶液(碱脲溶液)中经充分 搅拌完成反应后,配制成再生纤维素(RC)溶液, 置于 4 ℃环境下保存。将 RC 溶液缓慢均匀地倒入 培养板,并置于 60 ℃环境下密封交联,随后在无 水乙醇中继续交联,得到充分交联的 RC 湿凝胶。 然后用去离子水和无水乙醇洗净, 经冷冻干燥得到 RC 气凝胶。类似该类碱金属水溶液体系的成本较 低,但溶解纤维素能力有限,而离子液体能够相对 有效地溶解纤维素。KANG等[28]将玉米芯残渣溶解 在 1-烯丙基-3-甲基咪唑氯盐(AmimCl)中, 然后 用质量分数 60%的 AmimCl 水溶液调节纤维素再 生。室温下凝胶后洗净,经溶剂交换和冷冻干燥得 到玉米芯纤维素气凝胶。但使用离子液体成本较高, 且本身有毒,对人体健康和生态环境都会带来危害。 相比之下, NMMO 不仅溶解纤维素能力较强, 且毒 性很低,有近乎完整的溶剂回收系统,是一种更适 宜的溶剂体系。何绍春[29]以棉浆粕为纤维素来源、 抗坏血酸为抗氧化剂,在 100 ℃、-0.1 MPa 的条件 下搅拌均匀后,将纤维素/NMMO 混合溶液倒入模具 中形成凝胶, 经去离子水浸泡除去杂质后, 得到再生 纤维素水凝胶。

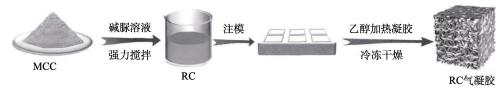


图 4 再生纤维素气凝胶的制备过程示意图[27]

Fig. 4 Schematic diagram of preparation process of regenerated cellulose aerogel^[27]

1.1.3 纤维素衍生物气凝胶

纤维素衍生物气凝胶以纤维素衍生物为原料。纤 维素表面的羟基具有一定的化学活性,将纤维素上的 羟基经酯化、醚化等衍生化处理,能够有效提高纤维 素衍生物气凝胶的机械强度等特性。还增加了纤维素 在特定的有机溶剂或水溶液中的溶解度,故使用纤维 素衍生物制备气凝胶时更简便,如醋酸纤维素可溶于 丙酮。如图 5 所示, 黄兴[30]以醋酸纤维素为原料、 2,4-二异氰酸甲苯酯为交联剂、吡啶为催化剂、丙酮 为溶剂,在室温、常压环境下制得了湿凝胶,最后通 过超临界 CO2 干燥,得到孔径 10~200 nm、比表面积 217~466 m²/g 的醋酸纤维素气凝胶。当醋酸纤维素 质量浓度为 0.1 g/mL 时,材料的压缩性能较好,压 缩强度和模量分别为 1.26 和 21.86 MPa。刘帅[31]将 羧甲基纤维素钠和葡糖酸内酯加到去离子水中充分 搅拌溶解后,室温下用 FeCl,溶液交联该混合溶液, 得到羧甲基纤维素水凝胶,随后经冷冻干燥制得羧甲 基纤维素气凝胶, 其具有良好的热稳定性(140 ℃) 和优异的亲水性能(接触角为0°)。

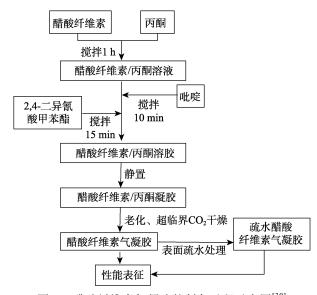


图 5 醋酸纤维素气凝胶的制备过程示意图[30]

Fig. 5 Schematic diagram of preparation process of cellulose acetate aerogel^[30]

虽然纤维素衍生化处理过程可能会增加生产成本和制备的复杂性。但通过化学改性改变了纤维素的原有结构,提高其气凝胶材料在某些溶剂中的溶解度,同时赋予了一些新的功能特性。在这些方面,衍生化纤维素气凝胶比再生纤维素气凝胶和纳米纤维素气凝胶表现得更为优异。再生纤维素气凝胶的制备需要合适的溶剂溶解,增加了制备的难度;纳米纤维素气凝胶的原料比较容易获得,其制备方法包括机械法、酸水解法等,但其力学性能等相对较差。

1.2 壳聚糖气凝胶

壳聚糖即 2-氨基-β-1,4-葡聚糖, 由几丁质去乙

酰化制得,来源于昆虫、甲壳类动物的外骨骼以及一些真菌(如曲霉和毛霉)的细胞壁^[32],具有丰富的氨基和羟基。由于氨基的存在,壳聚糖具有 pH 响应特性,通过调节溶液的 pH 可得到壳聚糖的凝胶^[33]。壳聚糖骨架中不仅有氨基赋予交联反应活性,羟基也可通过衍生化反应简单修饰,利用各种宏观分子交联剂共价交联或者引入化学基团交联进行修饰。

壳聚糖气凝胶的制备过程示意图如图 6 所示,包括溶胶-凝胶反应、老化和干燥。一般在酸性水溶液中制备气凝胶。其中,壳聚糖凝胶化方法大致有物理凝胶化、与醛交联、与京尼平交联等。

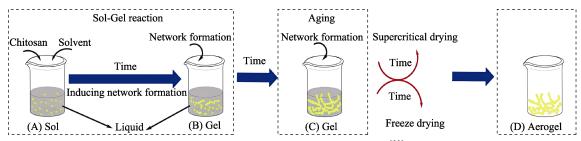


图 6 壳聚糖气凝胶的制备过程示意图[33]

Fig. 6 Schematic diagram of preparation process of chitosan aerogel^[33]

ROBITZER 等[34]将壳聚糖溶解在酸性水溶液 中,然后滴入碱性溶液得到凝胶,凝胶老化处理和 洗净后,经溶剂交换和超临界 CO2干燥,得到壳聚 糖气凝胶。ZHANG 等[35]使用过硫酸铵(APS)和 高碘酸钠(SPD)对壳聚糖进行氧化改性,得到SPD 氧化的壳聚糖和 APS-SPD 两步氧化的壳聚糖。随 后,将2种氧化壳聚糖溶液分别与甲醛和壳聚糖混 合进行溶胶-凝胶反应,合成了具有纳米片状和纳米 纤维状形貌的壳聚糖气凝胶。黎永盛等[36]以壳聚糖、 氧化细菌纤维素和 MXene 为基底材料,通过静电相 互作用和京尼平化学交联制备了复合气凝胶,制得 的材料具有高的灵敏度和稳定的机械性能。除传统 的酸性水溶液溶解壳聚糖, 也能在离子液体中制备 壳聚糖气凝胶,如 KO 等[37]以氯化 1-丁基-3-甲基咪 唑为溶剂,制备了双交联壳聚糖气凝胶。羟基由环 氧氯丙烷共价交联, 氨基由衣康酸离子交联, 制备 的双交联气凝胶具有良好的溶胀性能。

1.3 其他生物质气凝胶

1.3.1 海藻酸盐气凝胶

海藻酸盐来源于海带、巨藻等褐藻类海洋生物,主要是由 α-L-古罗糖醛酸和 β-D-甘露糖醛酸等单体经 1,4-糖苷键连接而成。海藻酸盐主链上分布着大量的羧基和羟基,易溶于水,能够与二价或三价阳离子交联凝胶,一般将海藻酸盐溶解在水中,与 Ca²⁺溶液混合形成水凝胶,经冷冻干燥制得气凝胶^[38]。

另外,使用乳液-凝胶法制备海藻酸盐凝胶微球

时,通过羧基和阳离子以扩散为驱动力进行反应交联形成凝胶,如图 7 所示,ALNAIEF等^[39]将海藻酸盐溶液与 CaCO₃溶液充分混合,然后将其倒入含表面活性剂的石蜡油相中形成微球液滴,随后,向其中加入冰醋酸和石蜡油的混合液,诱导溶液交联,最后通过多步溶剂交换和超临界萃取制得了海藻酸盐气凝胶微球。

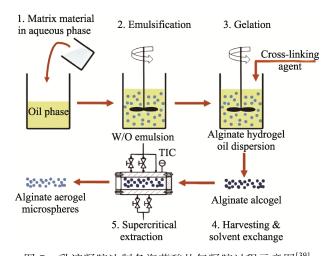


图 7 乳液凝胶法制备海藻酸盐气凝胶过程示意图^[39] Fig. 7 Schematic diagram of preparation process of alginate aerogel by emulsion gel method^[39]

1.3.2 淀粉气凝胶

淀粉是由直链淀粉和支链淀粉组成,直链淀粉 是通过 α -D-1,4 糖苷键使 α -D-葡萄糖聚合成链状的 线性大分子,而支链淀粉是由 α -1,4 糖苷键连接构成主链,由 α -1,6 糖苷键连接构成支链,其与主链相连 $[^{40}]$ 。

淀粉气凝胶可以通过溶胶-凝胶法制备,将淀粉置于水中加热,淀粉颗粒会吸水溶胀,淀粉分子间的氢键发生断裂,直链淀粉和支链淀粉都可能从中释放出来,在优化两者的比例等条件后,淀粉颗粒能够均匀分散在水中形成溶胶。随后,将溶胶冷却,淀粉分子链重新迁移并有序排列,分子链间的氢键再次建立,逐步形成具有一定机械强度的三维网络结构,即凝胶化过程^[41-42]。乳液-凝胶法也可用来制备淀粉气凝胶。如 GARCIA-GONZALEZ 等^[43]将分

散在水中的玉米淀粉与植物油混合,并添加表面活性剂,然后加热、加压、搅拌 20 min,继续冰浴搅拌,用乙醇水溶液浸泡离心得到凝胶颗粒后,将其置于冰箱中老化。在乙醇水溶液中进行溶剂交换,经超临界 CO₂ 干燥制得淀粉气凝胶微球。

1.3.3 魔芋葡甘聚糖气凝胶

魔芋葡甘聚糖 (KGM)是一种来源魔芋块茎的水溶性多糖,由 β -1,4 糖苷键连接的 D-甘露糖和 D-葡萄糖组成,同时主链甘露糖的 C_3 位置还存在支链,通过 β -1,3 糖苷键连接。主链上大约每 19 个糖残基上有 1 个乙酰基^[44],支链通常很短,只有几个糖残基,如图 8 所示。

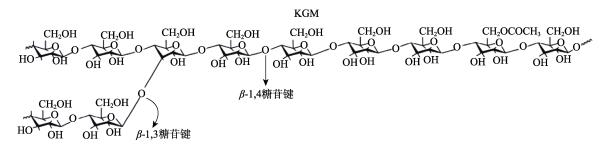


图 8 魔芋葡甘聚糖的分子结构^[45] Molecular structure of konjac glucomannan^[45]

KGM 特殊的化学结构赋予其凝胶性,其分子链 可以形成螺旋状,增加分子间的相互作用;链上的 乙酰基有助于调节分子间的结合力,影响凝胶的可 逆性。主要表现为热不可逆凝胶和热可逆凝胶。当 处于强碱环境下, KGM 分子链上的乙酰基会脱落, 使得分子链的相互作用增强, 进而互相缠绕构成三 维网络结构,形成热不可逆凝胶。该凝胶形成后, 即使再次加热也不会溶解或变软,如 YING 等[46]将 KGM 粉末溶解在蒸馏水中,于室温下静置 1 h,随 后加入 NaOH 溶液调至体系 pH 为 10, 加热搅拌至 80 ℃保温 1 h, 最终冷却至室温, 得到 KGM 热不 可逆凝胶。将 KGM 或其改性衍生物与其他组分复 配,通过非共价相互作用力(如氢键等)能够形成 热可逆凝胶,制得的凝胶在加热时会溶解或变软, 冷却时会重新形成凝胶,如 KGM 能够与卡拉胶和 结冷胶螺旋表面形成弱连接[47],这种连接有助于阻 止卡拉胶和结冷胶分子自发形成有序结构。KGM 与 其共同作用促进了三维网络结构的形成, 从而提高 了整体凝胶的强度,如邓利玲等[48]使用真空-微波辅 助半干法对 KGM 进行处理,通过该法获得了具有 不同取代度的磷酸魔芋葡甘聚糖酯(KGMPs),将 其分别与卡拉胶复配,添加 KCl 后,在加热-冷却条 件下能够形成热可逆凝胶。

2 生物质气凝胶复合材料的隔热传热特性

只要有温差就一定伴随着热量的传递,热量的传递方式包括热传导、热对流和热辐射,如图 9 所示。隔热保温材料的基本机理就是阻止热量通过上述方式进行传递。穆锐等^[49]研究表明,生物质气凝胶复合材料的传热机制主要由固体热传导、气体热传导、气体热对流、热辐射传导等多种方式协同完成。热传递示意图如图 9 所示。

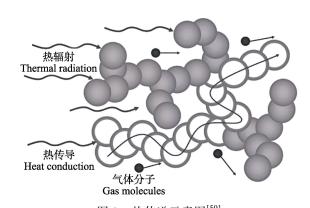


图 9 热传递示意图^[50] Fig. 9 Schematic diagram of heat transfer^[50]

其热量传递公式如下:

$$Q = Q_{g} + Q_{s} + Q_{r} + Q_{c}$$
 (1)

式中: Q、 Q_g 、 Q_s 、 Q_r 、 Q_c 分别为总传热量、气体分子导热量、固体骨架导热量、气体辐射换热量和气体对流换热量,单位均为 J。

其对应的热导率公式如下:

$$\lambda = \lambda_{g} + \lambda_{s} + \lambda_{r} + \lambda_{c} \tag{2}$$

式中: λ 、 λ_g 、 λ_s 、 λ_r 、 λ_c 分别为生物质气凝胶复合材料的总热导率、气体热导率、固体热导率、辐射热导率和对流热导率,单位均为 $W/(m\cdot K)$ 。生物质气凝胶复合材料的总热导率越低,其隔热保温性能越好。

固体热传导作为隔热材料的固有属性, 其热导 率在很大程度上受材料骨架的结构和特性影响,如 材料微观结构、密度等。多孔结构可以降低材料的 热导率,其孔隙率越高,传递路径越长,气凝胶的 三维多孔网状结构决定了其极低的热导率[51]。材料 的密度与其内部结构密切相关,因而调控材料密度 也能够改善气凝胶复合材料的隔热性能,如 GUPTA 等[52]通过冷冻干燥法成功制备了一种具有高孔隙率 (99.4%) 和低密度(8.1 mg/cm³) 的纤维素气凝胶。 该气凝胶的热导率仅为 0.026 W/(m·K), 是理想的保 温材料。CHEN 等[53]认为,气凝胶复合材料的固相 传热不但与基体的密度密切相关,而且受到其他多 种因素的综合影响,包括基体比热容、材料骨架平 均声子速度和声子自由程等。这些影响因素可通过 选择合适的基底材料[54]、调整材料组成配比[55]等方 式调控。HE 等[56]报道了一种海藻酸钙(CA)/木棉 纤维(KF)/碳纳米管(CNTs)气凝胶,与CA/CNTs 复合气凝胶相比,由于引入的 KF 具有特殊管状结 构,中空度高达 97%,使得优化基底后的材料保 温性能更为优异,热导率低至 0.024 W/(m·K)。时 吉磊等[57]制备了柔韧隔热纤维素基气凝胶,当 CNF 与 1,2-双(三甲氧基硅基)乙烷(BTMSE)的 质量比为 2:3 时,气凝胶的热导率最小,为 $0.0319 \text{ W/(m·K)}_{\odot}$

气相热传导一般是由气体热对流和气体热传导组成,但生物质气凝胶复合材料的孔径较小,热对流的影响可忽略,主要考虑气体热传导。气体热量传递主要通过分子运动及碰撞理论来解释。在该过程中,高温侧的较高速度的分子与低温侧的较低速度的分子相互碰撞,从而发生能量传递。分子的平均自由程会影响分子间的碰撞几率,因此,气相传导与气体分子的自由行程是密切联系的。通过设计气凝胶的孔隙大小和分布^[58]、纳米结构^[59]等,可影响孔隙内分子的运动,改变其自由行程。张美玲^[60]使用冰模板法,随机、定向、双向冷冻模具构造出不同三维结构的 CNF 基气凝胶,其中,定向、双向冷冻制备的有序结构气凝胶材料热导率

更低,显示出更优异的隔热性能。此外,紫外诱导原位聚合聚二甲基硅氧烷(PDMS)得到小孔径的气凝胶材料又限制了气体分子的运动,进一步降低了热导率。

热辐射传导不依赖于物质媒介, 是通过电磁波 形式实现的。当热辐射穿过生物质气凝胶复合材料 时,可能会遭遇到其基体骨架的吸收、反射或折射 作用。为了减少气凝胶复合材料中的热辐射传递, 关键在于改进其微观结构,提升基体骨架对热辐射 的吸收、反射或折射能力。研究表明[61],为降低生 物质气凝胶复合材料的热辐射传导并增强隔热效 果,可掺杂遮光剂来增强消光能力、降低辐射传热; 或是使用多层结构[62]等手段来进行结构上的优化, 如 ZHOU 等[63]成功设计了由醋酸纤维素 (CA)、聚 丙烯酸(PAA)湿法纺丝,得到了中空纤维外壳和 CNF气凝胶内核组成的隔热材料。外部的多孔结构 中空纤维降低了材料的热导率,将多个纤维层叠加, 层与层之间被热的不良导体空气隔开, 进一步增强 了隔热效果;内部的纤维素气凝胶对红外辐射的低 透明度抑制了部分辐射传热,整个多层结构材料能 够显示出优异的隔热保温性能。

3 生物质气凝胶隔热复合材料的应用

3.1 在建筑领域中的应用

建筑物的能耗在全球能源消耗中占据很大的比例,因此,节能成为重要的需求^[64]。另外,随着环境问题的日益突出,减少碳排放也成为全球关注的焦点。建筑保温材料的使用可有效减少建筑物的能量损失,降低供暖以及制冷的能耗,从而实现节能和碳排放降低的目标,同时保持室内温度的稳定性,提供更加舒适的工作生活环境。传统建筑保温材料主要包括矿物棉、聚苯板、聚氨酯泡沫等,这些材料存在污染环境、生产过程能源消耗大、耐久性差、不可再生等缺点。而生物质气凝胶建筑保温材料具有较低热导率、大比表面积、可再生性、轻质、环境友好等优点。目前,生物质建筑用气凝胶材料已广泛应用于建筑节能玻璃、屋顶和墙板中。

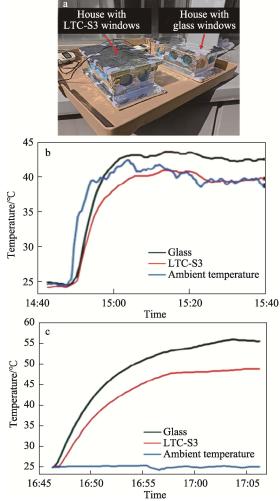
3.1.1 建筑节能玻璃

窗户是热损失的重要来源,占建筑物散热的近 40%,因而改善窗户的隔热效果受到广泛关注。传 统玻璃是将石英砂、碳酸钠和石灰石等原料熔化后 再经过冷却和固化工艺制成的,具有透明、坚固、 耐腐蚀等优点。但也存在一些不足,如冬季散热快, 增加空调供热的能耗;夏季透光率高,但阻挡红外 线能力较弱,同样加重了空调制冷的负担。而生物 质气凝胶玻璃在结构上可分为夹层玻璃和镀膜玻

璃,具有优异的隔热性能,同时在可见光透过率方 面与传统玻璃相当,但对红外线的阻挡能力更强, 如 LI 等[65]将透明木材复合材料作为建筑材料, 具有 以下优势: 在可见波长范围内光学透明度较高 (>85%), 优于玻璃; 导光效果强, 0.5 cm 厚的透 明木材, 前后散射比高达 9; 隔热性能佳, 沿木材生 长方向的热导率为 0.32 W/(m·K), 横向热导率为 0.15 W/(m·K), 两者都远低于玻璃[约为1 W/(m·K)]; 抗冲击性强,提高了安全性。所展示的透明木材复 合材料作为未来的建筑材料,显示出巨大的前景, 特别是作为可持续节能建筑玻璃的替代品。 ABRAHAM 等[66]研究了一种高透明性的硅烷化纤 维素气凝胶,用于提高建筑玻璃的能源效率。实验 表明, 气凝胶的可见光透过率为 97%~99% (优于玻 璃), 热导率低于静止空气〔0.026 W/(m·K)〕。这项 研究可能为中空玻璃单元、天窗、日光照明和立面 玻璃提供先进的技术解决方案,从而潜在地提高玻 璃在建筑围护结构中的作用。

最近, HU 等[67]分别以 TEMPO 氧化和季铵化 改性 CNF, 通过真空辅助自组装结合常压干燥法, 制备了由 CNF 和甲基倍半硅氧烷 (PMSQ) 组成的 层状 TEMPO 氧化 CNF 基 (LTC) 和季铵化 CNF 基 (LQC)复合气凝胶。气凝胶的层状纳米多孔结构 以及CNF和PMSQ的协同效应使其兼具良好的透明 度、疏水性及优异的隔热性能〔0.017 W/(m·K)〕和 机械性能(包括高抗压强度为20~225 MPa、高拉伸 强度为 1.0~5.5 MPa、高拉伸模量为 36~151 MPa), 这些都是传统气凝胶无法实现的。如图 10 所示,将 LTC-S3(由质量浓度 3 g/L TEMPO 氧化 CNF 制得 的超临界干燥层状气凝胶)作为建筑外窗进行测试, 并与普通玻璃窗进行比较。暴露在白天的太阳光照 射下, 实时记录家居模型内部的温度变化。太阳照 射 1 h 后,LTC-S3 气凝胶窗模型内部的温度比玻璃 窗模型低 3~4 ℃。在室内环境红外光的照射下,2 个房屋模型的内部温差在 20 min 后稳定在 7 ℃。结 果表明,与玻璃窗相比,LTC 气凝胶窗具有更好的 保温隔热效果。在建筑物的超级隔热窗设计中,该 研究制备的气凝胶具有潜在的应用价值。

综上可知,传统玻璃虽然透明坚固,但在隔热性能上存在不足,尤其是冬季散热快,夏季透光率高,但阻挡红外线能力弱。而生物质气凝胶玻璃因其优异的隔热性能、高透明度、良好的抗冲击性和红外线阻挡能力等,显示出作为替代传统玻璃使用的巨大潜力。特别是 TEMPO 氧化和季铵化改性的纤维素纳米纤维基复合气凝胶,其隔热性能、透明度和机械性能卓越,且具有一定的疏水性,在建筑超级隔热窗设计中具有重要的应用前景。



带有 LTC-S3 和玻璃窗的两个房屋模型的照片(a); 带有 LTC-S3 窗和玻璃窗的房屋模型在自然环境中太阳照射(b)及室内环境中红外灯照射(c)下的内部温度的变化

图 10 LTC-S3 作为建筑外窗的模拟测试实验^[67]

Fig. 10 Experimental simulation of LTC-S3 as an exterior window in architectural settings^[67]

3.1.2 建筑屋顶

屋顶是建筑物中最容易受到外界温度影响的部分,需要适当的隔热保温材料。生物质气凝胶作为建筑外墙的一种材料用在屋顶上时,可大大减少通过屋顶的热量传递,有效降低能耗,无论是在冬天供暖还是在夏天供凉,都能维持室内温度稳定,提高居住环境的舒适度;同时,可减少温度波动对屋顶材料的直接影响,延长建筑屋顶使用寿命。

CAI 等 [68] 使用 ZnO、甲基三甲氧基硅烷 (MTMS)来调节纤维素纳米晶须 (CNW)的光学和结构特性,通过单向冷冻铸造和热压工艺构建了 CNW 的复合气凝胶薄膜 (CNZ)。该气凝胶薄膜不仅具有较好的机械强度和防尘功能,还显示出良好的太阳光反射率 (97%)、高红外发射率 (92.5%)和疏水性 (接触角为 133°),可作为极具潜力的建筑屋顶隔热材料使用。LIU 等 [69] 通过相分离和冷冻干燥法,开发了硅杂化醋酸纤维素 (SHCA)复合气

凝胶冷却器,得到的 SHCA 气凝胶平均太阳反射率约 96%,中红外大气窗口发射率约 97%。在 90%应变下的最高弹性模量为 310.3 kPa,极限压应力为1980.2 kPa,显示出良好的机械性能。在建筑能耗模拟中,将气凝胶冷却器覆盖到建筑物屋顶上,如图11 所示,中国全年的总节能量可达到 13.87 kW/m²。该工作为未来制造更具成本效益和可持续性的冷却材料,实现高效的建筑节能铺平了道路。

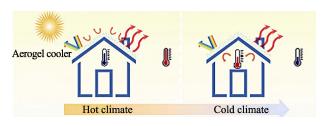


图 11 气凝胶冷却器覆盖在建筑物屋顶示意图^[69]
Fig. 11 Schematic diagram of aerogel cooler covered on the roof of a building^[69]

综上可知,生物质气凝胶作为新型建筑屋顶隔热材料,凭借其优异的光学和结构特性,如高太阳光反射率和红外发射率,以及良好的机械强度和疏水性,能够有效降低室内外的热量传递,提高室内舒适度,减少能耗,并延长屋顶使用寿命。CNZ和SHCA复合气凝胶薄膜不仅展示了出色的隔热性能,还具备了良好的机械性能,为建筑节能领域提供了创新的解决方案。

3.1.3 建筑墙板

墙体一般分为基层、面层和功能层。当在功能 层上安装气凝胶隔热保温墙板时,对其疏水改性和 掺入阻燃剂,能使建筑墙板很好地适应潮湿环境, 进一步提升人们的居住舒适度和防火安全性;此外, 构建各向异性结构的气凝胶墙板能有效减少径向传 热,促进轴向热对流以防止局部加热,在获得更优 异的保温性能的同时,增强了建筑墙板的力学性能。

党丹旸等^[70]将 CNF 与低成本的纳米蒙脱土 (MMT)通过冷冻干燥法制备了一种复合阻燃气凝胶材料,有望应用在隔热墙板中。当 MMT 质量分数为 50%时,复合气凝胶应变为 10%和应变为 70%时的应力最大,分别为 12.45 和 77.93 kPa,具有较好的力学性能,且复合气凝胶的热导率最大为 0.04 W/(m·K),与一些玻璃棉板产品相当;当 MMT质量分数>42.9%后,复合气凝胶的极限氧指数 (LOI)仅大于空气中氧气的体积分数,阻燃性能在一定程度上得到改善。但加入的 MMT 无连续相,气凝胶的化学成分并未发生变化,此时引入 MMT 不能显著提高其阻燃性能。

在类似的领域中, SUN 等[71]以壳聚糖(CS)、

MMT 和 CNF 为原料,利用戊二醛溶液交联,通过定向冷冻法制备了各向异性结构的复合气凝胶。该研究构建的各向异性结构使其轴向杨氏模量高至630 kPa,且径向热导率低至 0.031 W/(m·K)。在此基础上,经由 1H,1H,2H,2H-全氟癸基三氯硅烷(PFOTS)化学气相沉积改性,又赋予了气凝胶的超双疏性,该复合气凝胶还表现出较高的 LOI(43%),表明其阻燃性能有显著的提升。如图 12 所示,当复合气凝胶中 m(CS): m(MMT)=7:3、CNF的质量分数为 10%时,制备的复合气凝胶F-CM-7/3-C-10 在热源温度 100 °C条件下,其轴向和径向顶表面温度都明显低于 PU 和 EPS 泡沫,表明该复合气凝胶有希望替代传统隔热墙板材料。

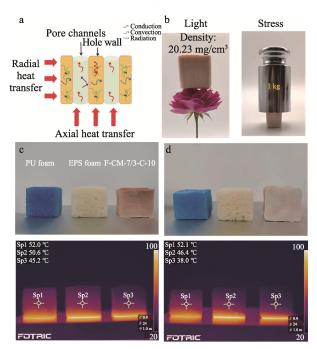


图 12 气凝胶为在径向和轴向的传热机理示意图 (a); F-CM-7/3-C-10 轻量化和强度的照片 (b); 在 100 ℃下 PU 泡沫、EPS 泡沫和 F-CM-7/3-C-10 的 轴向 (c)、径向 (d) 红外图像^[71]

Fig. 12 Schematic diagram of heat transfer mechanism of aerogel in radial and axial directions (a); Photos of lightweight and strength of F-CM-7/3-C-10 (b): Axial (c) and radial (d) infrared images of PU foam, EPS foam and F-CM-7/3-C-10 at 100 °C^[71]

为得到充分交联、性能更优异的气凝胶材料,使用了较多的化学交联剂,其对人体有害,也存在环境污染问题,特别是应用在房屋住宅的墙板上,因此,开发使用新的安全环保的交联剂很有必要。如 DENG等^[72]以无毒环保的植酸(PA)为交联剂,将壳聚糖气凝胶(CS)和羟基磷灰石(HAP)纳米线通过冷冻干燥技术制备了复合气凝胶。其中,PA作为交联剂改善了 HAP 与 CS 之间的界面,进而提高了材料的力学性能。HAP 不仅能有效提高气凝胶

>隔热板

的强度,由于富含磷,还能够增强其阻燃性能。结果表明,CS/HAP[m(CS):m(HAP)=1:0.5]复合气凝胶的热导率低至0.03921 W/(m·K),接近挤塑板和聚氨酯等保温材料,其最大压缩强度和模量分别为1.13和0.67 MPa,约为CS气凝胶的5倍;此外,其燃烧释放热速率和总释放热也显著低于CS气凝胶,展现出优异的阻燃性能。该研究为开发新型环保隔热墙板提供了思路,为未来进一步开拓建筑墙板市场提供了有力的技术支撑。

综上可知,将气凝胶与低成本的 MMT 等材料复合,可以制备出具有优异的隔热和力学性能的复合气凝胶材料,应用在建筑墙板上,能够有效提高其保温性能,并具有一定的阻燃性和热稳定性,再经疏水改性等,能够整体提升居住的舒适度和安全性。相较于物理交联,化学交联和引入各向异性结构,气凝胶的综合性能进一步提升。而传统的化学交联剂对人体有害并会造成环境污染,因此,更环保的交联剂受到关注,如植酸,以实现更安全的建筑隔热材料的开发。这些研究为未来建筑墙板材料的创新提供了指导思想。

3.2 在汽车工业领域的应用

生物质气凝胶隔热材料可用于汽车引擎盖、车门、底盘等部位的隔热,以降低引擎舱内部的温度,提高发动机效率,以此来提高燃油经济性,减少能源浪费。此外,气凝胶材料的轻质特性有助于降低车辆的整体质量,通过技术创新和材料优化,又能赋予该材料一定的阻燃性能和机械性能,提升汽车的舒适性和安全性。

DENG等[73]以 KGM、聚酰胺酸(PAA)和氮化 硼(BN)为原料,采用冷冻干燥法和热亚胺化技术, 制备了具有半互穿网络结构的 KGM 基复合气凝胶 (KBNPI),其具有轻质特性,如图 13a 所示。在 PAA 热亚胺化产生的 PI 和 BN 的双重作用下, 其强度可 达到 448 kPa, 热导率为 0.0416 W/(m·K), 展现出较 好的力学强度和隔热性能。与 KGM 气凝胶相比, 该气凝胶表现出良好的自熄性, 其热释放速率峰值 (PHRR)和总热释放速率(THR)分别降低了 55.8% 和 35%。因此,该 KGM 基气凝胶在汽车工业中具 有巨大的应用潜力。姜莹莹等^[74]以豌豆淀粉(PS) 为基底材料, 经聚乙烯醇(PVA)、甲壳素晶须(CW) 和硼砂改性,通过冻融冻干技术制备了淀粉基复合 气凝胶(CW/PS-PVA-B)。PVA 作为增强剂使用, 当 CW 质量分数<3%时,测得气凝胶的压缩强度≥ 2.5 MPa; 另外, 该气凝胶的 LOI 可达到 35.6%, 同 时在800 ℃下的残炭量显著升高,表现出较好的阻 燃和热稳定性。

此外,随着新能源汽车的广泛使用,气凝胶隔

热材料还有望用于汽车动力电池单体间隔热层中,通过切断热失控传播,提高电池系统的安全性,如图 13b 所示。

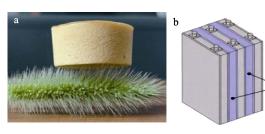


图 13 超轻 KBNPI 在狗尾草上的照片(a)^[73]; 电池单 体间隔热示意图(b)^[75]

Fig. 13 Photo of ultralight KBNPI on *Setaria viridi* (a)^[73]; Schematic diagram of thermal insulation between battery cells (b)^[75]

LIU 等[76]考察了不同隔热材料对电池热失控的 影响,结果表明,隔热层的放置可以阻止电池模块 热蔓延和降低电池峰值温度。通过比较电池温度变 化,发现纤维基材料具有71.83%的降温效率,气凝 胶材料相较于纤维基材料降温效率高出13%。未来, 经改性复合的高隔热阻燃生物质气凝胶在该领域中 具有很大的研究潜力。最近, 邱宇洪[77]以纤维素为 基底复合 Al₂O₃ 和 SiO₂,使用硼酸、二甲基二甲 氧基硅烷(DMDMS)进行阻燃疏水改性,通过定 向冷冻干燥法制备了纤维素基复合气凝胶。该气凝 胶的热导率为 0.0401 W/(m·K), 具有较好的隔热性 能。与未改性的复合气凝胶相比,该气凝胶质量保 持率增加了17.43%,在70%应变时,其压缩强度增 加 2.11 倍, 达到 4.261 MPa, 其总释烟率降低了 61.54%, 较高的残炭率抑制烟雾产生的能力较强, 同时接触角可以达到 100.1°, 表明其热稳定性良好, 阻燃性和疏水性能有了很大的改善。此外,选择气 凝胶与相变材料共同组成散热隔热结构,用于单体 电池间隔热, 使电池在正常和低温工况下均能安全 工作(温度维持在50℃以内)。该复合气凝胶的相 关研究能够满足汽车动力电池隔热的实际应用,对 保护驾驶员和乘客的人身安全具有重大意义。

综上可知,生物质气凝胶隔热材料,如 KGM 基气凝胶和淀粉基复合气凝胶等材料展现出良好的 隔热性能、机械强度和阻燃性,使其在汽车一般的 隔热应用上前景广阔。随着新能源汽车的兴起,气 凝胶材料在汽车电池热管理方面的应用也日益受到 重视,如最近制备的纤维素基气凝胶与相变材料结 合,有望进一步提升汽车电池系统的安全性和汽车 的整体性能。

3.3 在包装领域的应用

随着科技的进步和环保意识的提高,生物质气凝胶在包装领域的应用也日益受到重视。气凝胶良

好的隔热保温性能可保持包装内部温度的稳定,延 长产品的保质期, 其轻质特性可降低运输成本, 方 便包装携带。此外, 生物质本身的可生物降解性减 少了对环境的污染,符合绿色包装的发展趋势。生 物质气凝胶经由复合改性调控,展示出较好的类似 防火防潮的能力。如 WANG 等[78]以亲水异氰酸酯 (HDI)和可膨胀石墨(EG)为改性材料,采用冷 冻干燥法,制备了具有良好耐水解性的 KGM 复合 气凝胶,该复合气凝胶的热导率最低为(0.0282± 0.0011) W/(m·K), 相较于纯 KGM 气凝胶, 其抗压 强度提高了 4.5 倍, 二次抗压强度提高了 14.7 倍。 随着 EG 的掺入, 改性气凝胶在 UL-94 测试中可达 到 V-0 等级, LOI 为 67.3%±1.5%。经水浸泡 28 d 后,该气凝胶水解后的质量保留率均在85%以上。 综上所述, 具有卓越的隔热保温性、力学性能和阻 燃性能的耐水解性 KGM 基气凝胶在实际包装领域 方面具有广阔的应用前景。

段真利等^[79]报道了一种木薯淀粉气凝胶,经由 M-H-SiO₂(甲基三甲氧基硅烷、十六烷基三甲氧基 硅烷、二氧化硅混合疏水溶液)改性后,获得了疏 水性良好的隔热材料,可替代发泡聚苯乙烯,应用 在食品保温领域中。多次重复使用后的包装表面容 易被细菌黏附,因而,食品用的包装材料还必须具 备一定的抗菌性。AN 等[80]以壳聚糖、柠檬酸、果 胶和植酸为原料,通过定向冷冻技术制备了离子-物理-化学三重交联的全生物质复合气凝胶。该气凝 胶在三重交联作用下,表现出宽温度范围内的高压 缩模量、卓越的隔热和阻燃性能,以及优异的疏水 性和油水分离能力。在土壤中放置 35 d 后显示出高 达 40.31%的生物降解率。此外, 壳聚糖的质子化氨 基酸和柠檬酸中的羧酸分子协同抗菌、植酸的掺入 也进一步增强了抑菌能力。该研究为开发抗菌的绿 色可持续包装材料提供了新途径。

综上可知,生物质气凝胶因其轻质、隔热保温、可生物降解等特性,在包装领域展现出巨大的潜力。研究表明,通过改性处理,如亲水异氰酸酯和可膨胀石墨的加入可显著提升气凝胶的耐水解性、机械强度和阻燃性能等。例如:改性后的 KGM 基气凝胶在保持低热导率的同时,其抗压强度和 LOI 均显著提高;此外,通过壳聚糖、柠檬酸等原料制备的全生物质复合气凝胶不仅表现出优异的隔热和阻燃性能,还具有疏水性和油水分离能力及良好的生物降解性和抗菌性,为开发绿色可持续的包装材料提供了新途径。这些研究预示着生物质气凝胶在食品保温、保鲜包装等领域的应用前景十分广阔。

3.4 在海水淡化领域的应用

随着全球淡水资源的日益紧张,海水淡化技术

已成为解决淡水短缺问题的关键途径之一。传统的 海水淡化方法,如蒸馏、电渗析法等,虽然技术成 熟,但存在效率低、能耗高、设备成本大、环境污 染等问题。将太阳能驱动界面蒸发应用于海水淡化 是解决淡水资源短缺的有效途径。当使用生物质气 凝胶作为蒸发器上的隔热和光热转换材料时,有利 于减少热量损失,维持蒸发器表面温度,提高整体 蒸发淡化的效率。YASHIM 等[81]以碱性/尿素为溶 剂、环氧氯丙烷(ECH)为交联剂、油棕纤维素微 纤维为原料制备了气凝胶,作为太阳能热应用的潜 在隔热材料。当纤维素微纤维质量分数为4%时,气 凝胶展现出类似蜂窝状相对均匀的孔隙结构, 并且 在近红外太阳光谱区域展示了合理的太阳能吸收能 力。热重分析显示,气凝胶能够承受高达 266.8 ℃ 的热冲击。WANG等[82]以废弃浒苔(EA)为原料, 受水母启发设计了一种自漂浮的太阳能蒸汽发电用 的部分炭化气凝胶 (PCEAA)。其中, PCEAA上表 面的炭化层使其具有高太阳能吸收和出色的稳定 性,下层未炭化层的隔热作用又使转化的热量被限 制在顶层,从而有利于界面水的蒸发。该气凝胶在 长期海水循环测试中表现出无盐分积累, 收集的淡 水符合世界卫生组织,显示出其在海水淡化实际应 用中的巨大潜力。

在实际淡化海水过程中,海水中可能会存在污 染物,这些污染物会污染光热材料表面,甚至可能 堵塞水输送通道,从而降低能量转换效率,影响蒸 发器正常工作。因而,有必要将生物质材料的隔热 性能与高效能量转换、净化等能力结合起来, 开发 能够适应实际应用环境的气凝胶,如 CHEN 等[83] 以壳聚糖(CS)/木质素为基底, 封装炭化木质素 (CL)颗粒和 MXene 纳米片, 开发了一种具有防 污和耐盐的生物质多功能复合气凝胶(CSL-C@MXene)蒸发器,如图 14 所示。该气凝胶蒸发 器具有超亲水性和高宽带光吸收率,在模拟太阳光 照射中展示了高且稳定的蒸发器蒸发速率 [2.351 kg/(m²·h)], 能量转换效率可达到 88.22%。 当盐质量分数从 3.5%升至 20.0%时, 该蒸发器蒸发 性能仅下降 15%,同时在高质量分数盐溶液中连续 脱盐 2 h 后,在表面并没有观察到盐晶体或白色沉 淀;在含染料、重金属离子和油的废水中模拟实验, 经太阳能蒸发后均能被较好地提纯。这些都表明, 其在太阳能界面蒸发中的长期应用潜力巨大。

LI 等^[84]开发了一种 β-环糊精 (CD) 接枝氧化石 墨烯 (GO) /海藻酸钠 (SA) 复合气凝胶 (GO-CD/SA)。该气凝胶结合高孔隙率、超亲水性、宽光谱吸收和低热导率等特性,实现了高效的光热转换和隔热性能。在 1 kW/m² 光照下, GO-CD/SA

的蒸发速率为 1.79 kg/(m²·h)。即使在高质量分数盐水中,蒸发速率也高达 1.65 kg/(m²·h)。此外,其对模拟海水还表现出优异的净化能力,为海水淡化的实际应用提供了广阔的前景。

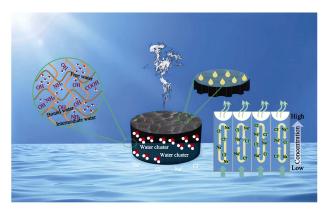


图 14 具有抗盐和防污双重功能的 CSL-C@MXene 蒸发器的太阳能界面蒸发示意图^[83]

Fig. 14 Schematic diagram of solar interface evaporation mechanism of CSL-C@MXene evaporator with dual functions of salt resistance and pollution prevention^[83]

综上可知,生物质气凝胶在太阳能驱动的海水淡化领域展现出巨大的潜力。通过创新设计,如用油棕纤维素微纤维和环氧氯丙烷制备的气凝胶以及基于废弃浒苔的自漂浮气凝胶,实现了高效的能量转换和水蒸发。这些材料不仅具有良好的太阳能吸收能力,还通过特殊的结构设计减少了热损失,提高了淡化效率。此外,将生物质材料与炭化木质素颗粒和 MXene 纳米片等结合,开发出的多功能复合气凝胶蒸发器,不仅在高盐度环境下表现出稳定的蒸发性能,还具备了防污和耐盐的特性。

4 结束语与展望

生物质气凝胶具有高孔隙率、低密度和生物降解性,具有的羟基、氨基、羧基等基团能够在分子结构上通过化学反应进行功能化修饰,进一步优化特定功能的同时,赋予其新的性能,已成功制备的纤维素、壳聚糖、海藻酸盐类等隔热用气凝胶都具有较低的热导率,表明生物质气凝胶在隔热材料领域具有很大的潜力。此外,生物质气凝胶复合材料的孔道结构变得更加整齐,减少了大孔的存在,孔隙结构的变小进一步提高了气凝胶的隔热保温性能。研究其气凝胶复合材料,可克服单组分缺陷,得到机械性能、保温性能、热稳定性等综合性能优良的材料,能更好地作为隔热保温材料应用在建筑、汽车、包装等领域中。

在隔热保温应用中,采用生物质气凝胶材料比

传统的石油基保温材料更加环境友好,其来源可再生性也能够有效地解决能源危机问题。然而,在研究设计制备理想的生物质气凝胶隔热复合材料时,还有很多困难和挑战需要解决:

- (1)为满足经济、环保、高效的生物质气凝胶隔热复合材料的制备要求,需从开发新的绿色溶剂体系、寻求环保安全的交联剂、简化凝胶化工艺流程、降低干燥技术成本、设计回收利用制备流程使用的溶剂等方面进行研究。
- (2)为更好地满足生物质气凝胶隔热复合材料 在不同应用领域环境下的使用需求,需进一步探究: ①在建筑围护结构领域中, 当前生物质气凝胶在承 载和耐久性方面表现较弱,容易受到外界环境的影 响,其中,比较明显的是存在吸湿性、可燃性等问 题,进而影响结构性能的稳定性。可从强化生物质 气凝胶的力学性能、疏水性、阻燃性等方面入手, 寻找合适的化学改性剂,与适宜的聚合物或无机材 料复合;针对制备工艺,如干燥工艺的优化,减少 材料裂纹,提高材料强度等;另外,使用改性复合 的材料还需注意是否安全无毒。②在汽车工业一般 隔热材料使用中,现有材料的隔热性能还需进一步 提升,需要设计更低热导率的材料,从选择材料添 加或是孔结构调控入手,以此来减少热传导、热辐 射等。生物质本身的易燃性仍需要作进一步的阻燃 处理,这涉及合适的阻燃剂开发。而在汽车电池热 防护应用中,目前生物质材料对于该方向的应用比 较少,可以尝试优化设计类似与相变材料构成的散 热隔热结构, 达到对电池正常工作温度的调控, 提 高其使用安全性。③在包装领域存在韧性不足,在 负载或冲击下易发生破裂,可以尝试设计相关的柔 性材料;对水分的吸收性强,影响保鲜效果,研究 疏水性涂层,进一步提升其疏水性,延长包装寿命, 还可引入天然防腐剂,提升包装材料的保鲜效果。 ④在海水淡化领域中, 当前气凝胶在过滤海水时对 小颗粒和溶解盐的选择性不佳、耐污染性差, 进而 影响工作效率。可以通过表面功能化技术,提高对 盐和污染物的选择性和抗污能力; 优化气凝胶的孔 径和分布,以提高过滤效果;研发类似便于清洗的 气凝胶材料,提高使用寿命和经济性。
- (3)为进一步拓宽生物质气凝胶隔热复合材料的应用前景,需要从深入开发纤维素以外其他生物质材料和探索除上述生物质以外的材料(如木质素等)在隔热保温中的应用、透彻研究不同生物质材料隔热机理等方面寻找新的应用领域,如航天航空领域等;另外,可以研究生物质衍生气凝胶,经高温炭化得到的碳气凝胶在某些方面的性能更为优异,类似设计炭化层与未炭化层结合的多功能材料。

随着相关研究的进一步深入和相关制备工艺不 断改进和优化,生物质气凝胶复合材料将更加符合 日益紧迫的可持续发展要求,有望在应对能源危机、 环境污染等全球问题中发挥更加重要的作用。

参考文献:

- [1] FU H (符辉), SHENG K (盛昆), LI C X (李春香). Research on the application of green building materials in building engineering under the background of "dual carbon"[J]. Development Guide to Building Materials (建材发展导向), 2024, 22(16): 10-12.
- [2] HU W J (胡炜杰), WU Y Z (吴英柱), ZHONG M J (钟明建), et al. Development direction and path of chemical new materials industry under dual carbon background-Taking Maoming as an example[J]. Guangzhou Chemical Industry (广州化工), 2023, 51(12): 281-285.
- [3] ZHANG J B (张君博). Development of thermal insulation materials based on green building energy efficiency evaluation[J]. Guangdong Building Materials (广东建材), 2024, 40(8): 174-177.
- [4] LIU Y F (刘元芳), ZHANG G F (张国飞). Performance evaluation and energy-saving application analysis of thermal insulation materials under the background of "double carbon"[J]. Ceramics (陶瓷), 2024, 4: 79-81.
- [5] WEI G, ZHANG J M, USUELLI M, et al. Biomass vs inorganic and plastic-based aerogels: Structural design, functional tailoring, resource-efficient applications and sustainability analysis[J]. Progress in Materials Science, 2022, 125: 100915.
- [6] FU J J (付俊杰), YUAN M Y (袁美玉), XU S Y (徐世玉), et al. Progress of aerogel materials in sensing[J]. Journal of Nanjing Tech University (Natural Science Edition) (南京工业大学学报: 自然科学版), 2022, 44(3): 249-260.
- [7] HU X J (胡益婧), HU J J (胡晶晶), ZHANG H Y (张宏宇), et al.

 Preparation and properties of silica aerogel[J]. Liaoning Chemical Industry (辽宁化工), 2024, 53(6): 891-894.
- [8] ZHANG Y X (张雅秀), JIANG Y (蒋云), ZENG X Y (曾欣怡). Research progress of thermal insulation integrated materials based on aerogel system[J]. Cotton Textile Technology (棉纺织技术), 2024, 52(11): 87-92.
- [9] SHI F (时钒), ZHAN W (展望), LI L X (李丽霞), et al. Preparation and properties of reinforced SiO₂ aerogel with hydroxylated glass fiber[J]. Journal of Nanjing Tech University (Natural Science Edition) (南京工业大学学报:自然科学版), 2024, 46(3): 281-289.
- [10] HAN X F (韩晓凤), LIU B (刘兵), ZHENG G B (郑国保), *et al.* Research progress of silica aerogels[J]. Knitting Industries (针织工业), 2024, 6: 89-94.
- [11] LEI Y F (雷尧飞), SHEN Y X (沈宇新), AI S F (艾素芬), et al. Research on preparation and property of polyimide aerogel and its thin composite[J]. Materials Reports (材料导报), 2022, 36(22): 169-172.
- [12] AL ABDALLAH H, TANNOUS J H, ABU-JDAYIL B. Cellulose and nanocellulose aerogels, their preparation methods, and potential applications: A review[J]. Cellulose, 2024, 31(4): 2001-2029.
- [13] WU X D (吴晓栋), SONG Z H (宋梓豪), WANG W (王伟), et al. Advances of aerogels materials[J]. Journal of Nanjing Tech University (Natural Science Edition) (南京工业大学学报: 自然科学版), 2020, 42(4): 405-451.
- [14] WANG X (王雪), ZHU K M (朱昆萌), PENG C X (彭长鑫), et al. Research progress of biodegradable polysaccharides aerogels[J]. Materials Reports (材料导报), 2019, 33(S1): 476-480.
- [15] ALATENG S G (阿拉腾沙嘎), GUO K Y (郭凯月). Research progress on preparation of aerogel materials by freeze-drying method[J]. China Ceramics (中国陶瓷), 2022, 58(6): 17-25.
- [16] MIKKONEN K S, PARIKKA K, GHAFAR A, et al. Prospects of polysaccharide aerogels as modern advanced food materials[J].

- Trends in Food Science & Technology, 2013, 34(2): 124-136.
- [17] NATHALIE L, LENNART B. Nanocellulose-based foams and aerogels: Processing, properties, and applications[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(31): 16105-16117.
- [18] LONG L Y, WENG Y X, WANG Y Z. Cellulose aerogels: Synthesis, applications, and prospects[J]. Polymers, 2018, 10(6): 623.
- [19] ZHANG Y T (张玉彤), LIU Y (刘云), DONG C H (董朝红), et al. Research progress on preparation and application of flame-retardant nanocellulose-based materials[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2024, 41(5): 951-959.
- [20] JIA L J (贾丽佳), WANG H C (王汉琛), HUANG B (黄彪), *et al.*Preparation and functional application of nanocellulose[J]. Biomass
 Chemical Engineering (生物质化学工程), 2024, 58(4): 43-56.
- [21] SUN Y, CHU Y L, WU W B, et al. Nanocellulose-based lightweight porous materials: A review[J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 255: 117489.
- [22] CHEN Y M, ZHANG L, YANG Y, et al. Recent progress on nanocellulose aerogels: Preparation, modification, composite fabrication, applications[J]. Advanced Materials, 2021, 33(11): e2005569.
- [23] JIANG F, HSIEH Y L. Super water absorbing and shape memory nanocellulose aerogels from TEMPO-oxidized cellulose nanofibrils via cyclic freezing-thawing[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(2): 350-359.
- [24] ZHANG T M, ZHANG Y, WANG X Y, et al. Characterization of the nano-cellulose aerogel from mixing CNF and CNC with different ratio[J]. Materials Letters, 2018, 229: 103-106.
- [25] BERGOTTINI V M, BERNHARDT D. Bacterial cellulose aerogel enriched in nanofibers obtained from Kombucha SCOBY byproduct[J]. Materials Today Communications, 2023, 35: 105975.
- [26] LIU J (刘洁), YANG X W (杨肖婉), QI J (齐静). Development of solvents for regenerated cellulose fibre[J]. China Textile Leader (纺织导报), 2018, 3: 36-38.
- [27] WANG H B (汪宏斌). Preparation of regenerated cellulose based composite aerogel and its adsorption of heavy metals[D]. Suzhou: Soochow University (苏州大学), 2022.
- [28] KANG X Y, WANG B Y, ZHANG Y, et al. Preparation and study of regenerated aerogels and films from corncob cellulose[J]. Bioresources, 2019, 14(4): 8413-8423.
- [29] HE S C (何绍春). Preparation and adsorption properties of regenerated cellulose-chitosan composite aerogel[D]. Tianjin: Tianjin University of Technology (天津理工大学), 2023.
- [30] HUANG X (黄兴). Preparation and characterization of cellulose acetate aerogels[D]. Changsha: National University of Defense Technology (国防科技大学), 2016.
- [31] LIU S (刘帅). Study on interfacial photothermal evaporation performance based on carboxymethyl cellulose aerogel[D]. Suzhou: Soochow University (苏州大学), 2023.
- [32] YE W J, LEUNG M F, XIN J, et al. Novel core-shell particles with poly(n-butyl acrylate) cores and chitosan shells as an antibacterial coating for textiles[J]. Polymers, 2005, 46(23): 10538-10543.
- [33] WEI S, CHING Y C, CHUAH C H. Synthesis of chitosan aerogels as promising carriers for drug delivery: A review[J]. Carbohydrate polymers, 2020, 231: 115744.
- [34] ROBITZER M, DI RENZO F, QUIGNARD F. Natural materials with high surface area. Physisorption methods for the characterization of the texture and surface of polysaccharide aerogels[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2011, 140(1/2/3): 9-16.
- [35] ZHANG S Z, FENG J, FENG J Z, et al. Oxidation-mediated chitosan as additives for creation of chitosan aerogels with diverse threedimensional interconnected skeletons[J]. Applied Surface Science, 2017, 396: 1220-1225.
- [36] LIYS (黎永盛), CHEN CT (陈春涛), SUN DP (孙东平). Preparation and properties of flexible MXene/chitosan/oxidized bacterial cellulose aerogel sensor[J]. Journal of Cellulose Science and

- Technology (纤维素科学与技术), 2024, 32(1): 39-48.
- [37] KO E, KIM H. Preparation of chitosan aerogel crosslinked in chemical and ionical ways by non-acid condition for wound dressing[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020 164: 2177-2185
- [38] EL-NAGGAR M E, OTHMAN S I, ALLAM A A, et al. Synthesis, drying process and medical application of polysaccharide-based aerogels[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 145: 1115-1128.
- [39] ALNAIEF M, ALZAITOUN M A, GARCIA-GONZALEZ C A, et al. Preparation of biodegradable nanoporous microspherical aerogel based on alginate[J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 84(3): 1011-1018.
- [40] LU H X (卢慧馨), ZHONG C P (钟成鵬), LUO S J (罗舜菁), et al. Preparation, modification and application of starch based aerogel[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology (中国食品学报), 2024, 24(1): 455-465.
- [41] HUANG T (黄婷). Preparation, characterization and loading properties of cassava starch aerogels[D]. Nanning: Guangxi University (广西大学), 2020.
- [42] ZHU F. Starch based aerogels: Production, properties and applications[J]. Trends in Food Science & Technology, 2019, 89: 1-10.
- [43] GARCIA-GONZALEZ C A, UY J J, ALNAIEF M, et al. Preparation of tailor-made starch-based aerogel microspheres by the emulsiongelation method[J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 88(4): 1378-1386.
- [44] SHI Y (石义), MA X R (马小茹), CUI J J (崔佳佳), et al. Research progress of konjac glucomannan and its derivatives[J]. China Food Safety Magazine (食品安全导刊), 2024, 18: 176-179.
- [45] TIAN R M (田润苗), LUO X Y (罗晓宇), WANG J Y (王锦洋), et al. Study on the interaction between konjac glucomannan-based composites and grape Botrytis cinerea[J]. Journal of Food Safety & Quality (食品安全质量检测学报), 2022, 13(23): 7765-7772.
- [46] YING X D, FU L Z, HUI W. Preparation and characterization of konjac glucomannan gel[J]. Applied Mechanics and Materials, 2012, 117/118/119: 1374-1376.
- [47] SHI W J (石文娟), MIAO L K (苗丽坤), SUN W W (孙炜炜), et al.

 Research progress on thermoreversible konjac glucomannan-based gels[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology (中国食品学报), 2022, 22(5): 422-433.
- [48] DENG L L (邓利玲), ZHONG G (钟耕), LIU D (刘丹), et al. Thermoreversible gel properties based on phosphate-esterified konjac glucomannan[J]. Food and Fermentation Industries (食品与发酵工业), 2024, 50(3): 188-196.
- [49] MU R (穆锐), LIU Y X (刘元雪), OU Z W (欧忠文), et al. Progress in aerogel composite's preparation and thermal insulation application[J]. Materials Reports (材料导报), 2024, 38(14): 295-308.
- [50] WANG L (王磊), BI X Y (闭馨元), YE F (叶飞), et al. Research progress of biomass-based porous materials on thermal insulation materials[J]. Biomass Chemical Engineering (生物质化学工程), 2022, 56(4): 58-66.
- [51] ZHANG X (张鑫), CUI S (崔升), TANG X L (唐祥龙), et al. Application research progress of cellulose-based aerogels[J]. Materials China (中国材料进展), 2017, 36(7): 9.
- [52] GUPTA P, SINGH B, AGRAWAL A K, et al. Low density and high strength nanofibrillated cellulose aerogel for thermal insulation application[J]. Materials & Design, 2018, 158: 224-236.
- [53] CHEN G. Nonlocal and nonequilibrium heat conduction in the vicinity of nanoparticles[J]. Journal of Heat Transfer, 1996, 118(3): 539-545
- [54] ZHANG X X (张星星), GAO X D (高相东), DONG Y B (董余兵), et al. Progress in preparation and properties of SiO₂ aerogel @polymer composites[J]. Materials Reports (材料导报), 2023, 37(21): 272-282.
- [55] LUO W (罗伟), WANG L S (王林生), CHEN Y X (陈裕欣), et al.

- Research progress on preparation and flame retardant properties of organic-inorganic composite aerogel[J]. Acta Materiae Compositae Sinica (复合材料学报), 2021, 38(7): 2056-2069.
- [56] HE H L, WANG Y S, LIU J R, *et al.* Biomass based active-cum-passive aerogel heater with enhanced thermal insulation property derived from hollow cellulose kapok fiber for personal thermal management[J]. Cellulose, 2023, 30(11): 7031-7045.
- [57] SHI J L (时吉磊), TANG C X (唐春霞), FU S H (付少海), et al. Preparation and performance of flexible thermal insulating cellulose-based aerogels[J]. Journal of Textile Research (纺织学报), 2024, 45(4): 8-14.
- [58] YANG Y (杨云), SHI X Y (史新月), WU H Y (吴红亚), et al. Research progress in molecular dynamics simulation of SiO₂ aerogels[J]. Journal of Synthetic Crystals (人工晶体学报), 2021, 50(2): 397-406.
- [59] HOU X B, CHEN J, CHEN Z L, et al. Flexible aerogel materials: A review on revolutionary flexibility strategies and the multifunctional applications[J]. ACS Nano, 2024, 18(18): 11525-11559.
- [60] ZHANG M L (张美玲). Structure design and controlled fabrication of nanocellulose-based aerogels for personal thermal management[D]. Shanghai: Donghua University (东华大学), 2023.
- [61] FAN K Y (范坤阳), YANG J X (杨景兴), XU H B (许海波), et al. A unified lattice Boltzmann model for heat transfer in opacifiers-doped silica aerogel[J]. CIESC Journal (化工学报), 2023, 74(5): 1974- 1981.
- [62] SHENG C (盛晨), YU Y (于云), YU Y (于洋), *et al.* Microstructure and thermal characterization of multilayer insulation materials based on silica aerogels[J]. Journal of Inorganic Materials (无机材料学报), 2013, 28(7): 790-794.
- [63] ZHOU J, HSIEH Y L. Nanocellulose aerogel-based porous coaxial fibers for thermal insulation[J]. Nano Energy, 2020, 68: 104305.
- [64] LI W Y (李文彦), SONG Z H (宋梓豪), CUI S (崔升). Preparation and properties of SiO₂ aerogel modified rock wool composite[J]. Journal of Nanjing Tech University (Natural Science Edition) (南京工业大学学报:自然科学版), 2023, 45(2): 157-163.
- [65] LI T, ZHU M W, YANG Z, et al. Wood composite as an energy efficient building material: Guided sunlight transmittance and effective thermal insulation[J]. Advanced Energy Materials, 2016, 6(22): 1601122.
- [66] ABRAHAM E, CHERPAK V, SENYUK B, et al. Highly transparent silanized cellulose aerogels for boosting energy efficiency of glazing in buildings[J]. Nature Energy, 2023, 8(4): 381-396.
- [67] HU Z Y, ZHANG X Y, SUN Q, et al. Biomimetic transparent layered tough aerogels for thermal superinsulation and triboelectric nanogenerator[J]. Small, 2024, 20(24): e2307602.
- [68] CAI C Y, SUN Y B, CHEN Y, et al. Large scalable, ultrathin and self-cleaning cellulose aerogel film for daytime radiative cooling[J]. Journal of Bioresources and Bioproducts, 2023, 8(4): 421-429.
- [69] LIU Y M, BU X H, LIU R Q, *et al.* Construction of robust silica-hybridized cellulose aerogels integrating passive radiative cooling and thermal insulation for year-round building energy saving[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 481: 148780.
- [70] DANG D Y (党丹旸), CUI L Y (崔灵燕), WANG L (王亮), et al. Preparation and properties of cellulose nanofiber/montmorillonite composite aerogels[J]. Journal of Textile Research (纺织学报), 2020, 41(2): 1-6.
- [71] SUN Y, CHU Y L, DENG C, et al. High-strength and superamphiphobic chitosan-based aerogels for thermal insulation and flame retardant applications[J]. Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects, 2022, 651: 129663.
- [72] DENG T, LI H X, LI Y F, et al. Environment friendly biomass composite aerogel with reinforced mechanical properties for thermal insulation and flame retardancy application[J]. Polymer Engineering and Science, 2023, 63(12): 4084-4097.

(下转第1916页)