http://pmse.scu.edu.cn

无机杂化酚醛气凝胶研究进展

王智鑫[1], 孔 勇[1,2], 沈晓冬[1,2]

(1. 南京工业大学 材料科学与工程学院,江苏 南京 211816; 2. 南京工业大学 材料化学工程国家重点实验室,江苏 南京 211816)

摘要:酚醛气凝胶具有良好的力学性能,可解决氧化硅气凝胶力学性差这一限制应用的难题。然而,抗氧化和抗烧蚀性差限制了酚醛气凝胶在高温隔热领域的应用。无机杂化是提升酚醛气凝胶耐温性的有效措施,同时可提高其隔热和力学性能,近年来受到研究人员广泛关注。文中综述了无机杂化酚醛气凝胶的最新研究进展,从不同角度对制备方法和无机成分对性能的影响进行了归纳总结。首先,从酚醛来源的角度,结合原位聚合、粉体掺杂和后改性等不同无机成分引入方式阐述了无机杂化酚醛气凝胶的制备方法。然后,分析了无机成分的引入方式和含量、增强纤维对无机杂化酚醛气凝胶隔热、耐温和力学等性能的影响。最后,展望了无机杂化酚醛气凝胶在隔热领域的应用前景和发展趋势。

关键词:无机杂化;酚醛气凝胶;防火阻燃;耐高温;隔热

中图分类号:TQ427.2+6 **文献标识码**:A **文章编号**:1000-7555(2025)12-0148-09

氧化硅气凝胶具有纳米颗粒构成的三维纳米多孔网络结构,具有低密度、高比表面积、大纳米孔体积等结构特性,表现出优异的高温隔热性能,在航空航天、国防装备、工业和建筑节能及新能源领域有广泛应用[1]。但力学性能差极大地限制了氧化硅气凝胶的应用推广[2]。聚合物的长链或交联结构赋予其良好力学性能,是解决氧化硅气凝胶力学性能差的有效措施。1989 年,Pekala 等[3]以间苯二酚(R)和甲醛(F)为单体首次合成了酚醛(RF)气凝胶,其压缩强度(0.1~0.2 MPa)显著高于氧化硅气凝胶(~0.01 MPa),同时具有良好隔热性能。然而,抗氧化和抗烧蚀性差限制了酚醛气凝胶在高温隔热领域的应用,无机成分杂化是提升其耐温性的有效措施,同时可提高其绝热性能、阻燃性能和力学性能[4,5]。本文综述了无机杂化酚醛气凝胶的研究进展,从不同角度对其制备方法进行了归纳,总结了无机成分的引入方式、种类和含量及增强纤维对性能的影响,展望了其在隔热领域的应用前景。

1 无机杂化酚醛气凝胶制备方法概述

气凝胶制备主要包括溶胶-凝胶(凝胶制备)和凝胶干燥两大过程,其中还涉及凝胶的老化和溶剂置换。干燥通常采用常压干燥(APD)和超临界干燥(SCD)。虽然常压干燥设备投入低,但得到的气凝胶比表面积低、导热系数高;超临界干燥可充分保留凝胶网络结构,获得高比表面积、低导热系数的气凝胶[6-9]。超临界干燥工艺已在生产中广泛应用,并表现出良好的技术经济性。

根据酚醛来源,无机杂化酚醛气凝胶常通过 2 种策略制备,一是酚和醛类单体聚合制备,二是线型酚醛树脂(PR)交联固化。考虑无机成分的引入方式,无机杂化酚醛气凝胶制备策略有原位聚合、粉体掺杂和酚醛气凝胶后改性 3 种。原位聚合法是将无机成分的前驱体与酚醛树脂或高分子单体混合后共同经历溶胶-凝胶过程,无机成分前驱体在酚醛凝胶形成过程发生水解、聚合反应,杂化在酚醛骨架中或

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0227
收稿日期: 2024-11-27
基金项目: 非金属材料创新中心创新基金资助(24TDA-2)
通讯联系人: 孔勇, 主要从事气凝胶绝热和气体净化材料的制备与应用研究, E-mail: ykong@njtech.edu.cn

与酚醛骨架形成互穿网络结构,是制备无机杂化酚醛气凝胶的主要方法[4-44]。粉体掺杂法是在酚醛气凝胶的前驱体溶液中加入无机粉体,把无机成分物理地分散在酚醛气凝胶骨架中[45, 46]。后改性法是通过无机前驱体蒸汽与固体骨架的固-气反应实现无机成分在酚醛气凝胶骨架表面的杂化[47]。

2　单体聚合制备无机杂化酚醛气凝胶

2.1　基于多步溶胶-凝胶的原位聚合

由于有机和无机前驱体对溶胶-凝胶条件要求不一致,大多采用多步溶胶-凝胶工艺制备无机杂化酚醛气凝胶,其实现方法有 2 种:一是分别配要有机和无机溶胶后再混合的有机/无机溶胶混合法;二是原料分多步混合以协调不同前驱体反应动力学的原料逐步混合法。2 种方法主要涉及酚醛/氧化硅杂化气凝胶,另有酚醛/氧化铝杂化气凝胶和酚醛/氧化锆杂化气凝胶(Tab.1)。

2.1.1　*有机/无机溶胶混合法*:SiO_2 溶胶通常通过盐酸催化使前驱体在乙醇/水(EtOH/H_2O)体系中水解-缩合制备;酚醛溶胶通过无水碳酸钠催化使 R 和 F 在水中反应形成。SiO_2 溶胶配置一般在室温~40 ℃进行应。常温 R 和 F 聚合反应动力学速率很低,因此,酚醛溶胶配置在 50~85 ℃进行。混合溶胶采用氨水调节 pH 值以实现酚醛和 SiO_2 组分的协同凝胶。Kong[7, 19]等使酚醛和 SiO_2 前驱体分别反应 30 min 制备溶胶,混合溶胶用氨水调节 pH 至 9.4 进行溶胶-凝胶反应得到湿凝胶,经过超临界干燥制备出密度为 0.11 g/cm^3、孔体积为 2.37 cm^3/g、比表面积为 513 m^2/g 的酚醛/氧化硅杂化气凝胶。Yan[18]等将酚醛溶胶和 SiO_2 溶胶混合,用氨水调节 pH 值至 1~3 制备了湿凝胶,常压干燥得到比表面积为 26 m^2/g 的酚醛/氧化硅杂化气凝胶。

Zhong 等[8, 10, 11]用 $AlCl_3{\cdot}6H_2O$ 为铝源、环氧丙烷为质子吸附剂,结合超临界干燥得到比表面积为 478 m^2/g 的酚醛/氧化铝杂化气凝胶。Liu 等[17]以苯酚(P)和 F 为单体,在氢氧化钠催化下制备了酚醛溶胶,$ZrOCl_2{\cdot}8H_2O$ 为锆源在双氧水催化下制备了 ZrO_2 溶胶,溶胶混合后在 90 ℃反应 2 h 得到湿凝胶,经常压干燥获得酚醛/氧化锆杂化气凝胶。

Tab. 1　Inorganic hybrid phenolic aerogels synthesized by multi-step sol-gel

Monomer	Precursor	Solvent	Drying method	Density /(g·cm^{-3})	Pore volume /(cm^3·g^{-1})	Specific surface area/(m^2·g^{-1})	Ref.
R-F	TEOS	EtOH/H_2O	SCD	0.110	2.37	513	[7, 19]
R-F	TEOS	H_2O	SCD	0.173		554	[15]
R-F	TEOS	EtOH/H_2O	APD	0.367	0.40	198	[6]
R-F	TEOS-MTES	H_2O	APD	0.250		26	[18]
R-F	DMDMS-MTMS	EtOH/H_2O	APD	0.118			[16]
R-F	$AlCl_3{\cdot}6H_2O$	EtOH/H_2O	SCD	0.112		478	[8, 10, 11]
P-F	$ZrOCl_2{\cdot}8H_2O$	EtOH	APD				[17]

2.1.2　*原料逐步混合法*:Chen 等[15]在室温将 R、F、乙腈和盐酸搅拌 30 min 后加入 TEOS、乙腈、水、氢氟酸(HF),然后于 80 ℃反应得到湿凝胶,湿凝胶经老化和置换后超临界干燥得到比表面积为 554 m^2/g 的酚醛/氧化硅杂化气凝胶。Xu 等[6]将 TEOS、乙醇和水加入到预制好的酚醛溶液中搅拌 30 min,使用氨水调节 pH 值到 6,在 60 ℃反应 30 min 得到湿凝胶,湿凝胶经 70 ℃老化数天、丙酮溶剂置换和常压干燥后得到比表面积为 198 m^2/g 的酚醛/氧化硅杂化气凝胶。Ye 等[16]在乙醇、十六烷基三甲基溴化铵(CTAC)、尿素、冰醋酸混合溶液中加入 DMDMS 和 MTMS 搅拌 45 min,再加入异氰酸酯-丙基三甲氧基硅烷搅拌 30 min 至溶液为中性,加入 R 和 F 搅拌 30 min 后在 90 ℃反应得到湿凝胶,湿凝胶常压干燥制备了疏水酚醛/氧化硅杂化气凝胶。与分别配置有机和无机溶胶不同的是,原料多步混合制备无机

杂化酚醛气凝胶的工艺过程更复杂繁琐,有时需要采用乙腈和 HF 等非温和试剂。

2.2 基于一步溶胶-凝胶的原位聚合

一步溶胶-凝胶法是直接将单体和前驱体混合在一起进行溶胶-凝胶反应制备无机杂化酚醛气凝胶,涉及酚醛/氧化硅杂化气凝胶(Tab.2)。Kong 等[13, 38]以 R,F 为单体,APTES 为前驱体,乙醇和水为溶剂,室温将上述原料混合搅拌后进行溶胶-凝胶反应得到湿凝胶,湿凝胶经老化和溶剂置换得到醇凝胶,醇凝胶通过常压干燥和超临界干燥制得酚醛/氧化硅杂化气凝胶。其中,超临界干燥和常压干燥制备出的酚醛/氧化硅杂化气凝胶的比表面积分别为 445 m^2/g 和 126 m^2/g。APTES 中的氨丙基会占据部分孔隙,导致比表面积和孔体积下降,因此,Kong 等[12]通过 TEOS 替代 APTES 将酚醛/氧化硅杂化气凝胶比表面积提升至 946 m^2/g。采用相似的方法,Wu 等[39]以邻苯二酚(C)替换 R 制备出比表面积为 171 m^2/g 的酚醛/氧化硅杂化气凝胶,Yun 等[40, 41]以 AEAPTES 替代 APTES,同时加入 MTMS 制备出比表面积为 340 m^2/g 的疏水酚醛/氧化硅杂化气凝胶。

Tab. 2 Inorganic hybrid phenolic aerogels synthesized by one-step sol-gel

Monomer	Precursor	Solvent	Drying method	Density /($g\cdot cm^{-3}$)	Pore volume /($cm^3\cdot g^{-1}$)	Specific surface area/($m^2\cdot g^{-1}$)	Ref.
R-F	APTES	EtOH/H_2O	SCD	0.164	1.21	445	[13]
R-F	TEOS-APTES	EtOH/H_2O	SCD		2.77	946	[12]
R-F	APTES	EtOH/H_2O	APD	0.160	0.48	126	[38]
C-F	APTES	EtOH/H_2O	SCD	0.218	0.88	171	[39]
R-F	AEAPTES-MTMS	EtOH/H_2O	APD	0.140	0.46	340	[40, 41]

APTES 和 AEAPTES 作为一种路易斯碱,能使 R 转变为阴离子活性中间体促进 R 和 F 聚合反应,与典型 RF 凝胶合成机理类似;其上的氨丙基对硅烷亲核活化促进硅烷水解,如 Fig.1 所示。因此,上述一步法不需催化剂,借助硅烷的自催化可实现溶胶-凝胶反应,相对于多步溶胶-凝胶法,工艺过程简单、温和、环境友好。

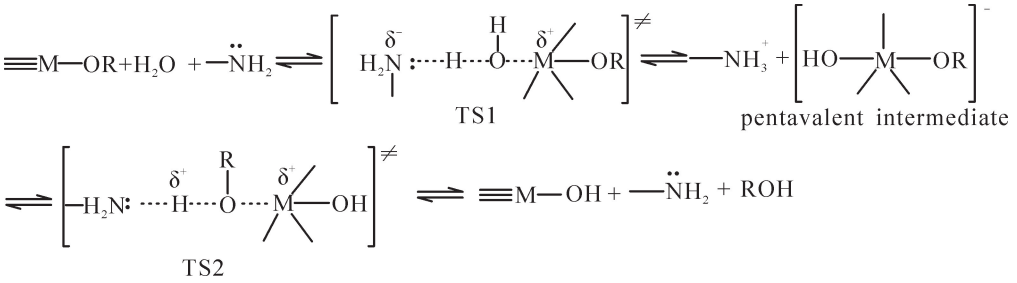


Fig. 1 Hydrolysis mechanism based on the self-catalysis of APTES[7]

2.3 酚醛气凝胶后改性

Wang 等[47]以 P 和 F 为单体,与 2-氨基苯并咪唑和 CTAC 在 60 ℃搅拌制备酚醛溶胶,200 ℃老化和常压干燥制备酚醛气凝胶。酚醛气凝胶于 TEOS/氨水混合蒸气中改性制备酚醛/氧化硅杂化气凝胶(Fig.2)。该方法基于有机硅烷蒸气与气凝胶骨架的气-固反应,具有良好的普适性,但难实现有机和无机组分均一杂化,不利于力学和隔热等性能的协同提升。

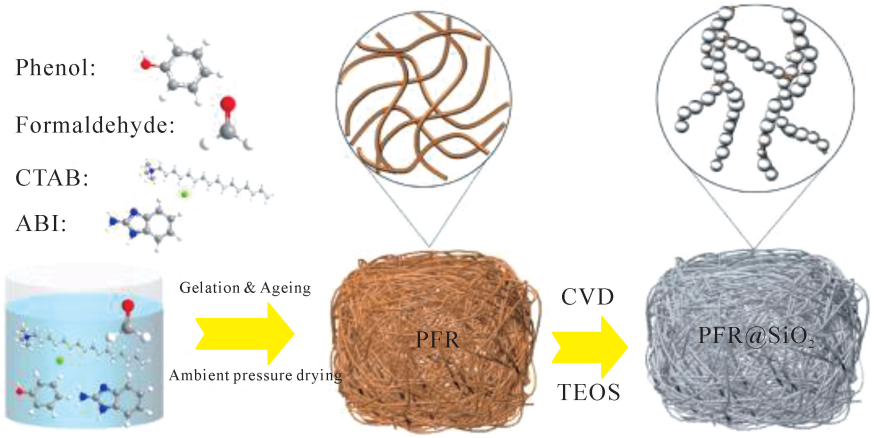


Fig. 2　Synthesis of inorganic hybrid phenolic aerogel via post-modification[47]

3　酚醛树脂交联固化制备无机杂化酚醛气凝胶

PR 成本低,广泛用于无机杂化酚醛气凝胶的制备,具体工艺是将 PR 溶液与无机前驱体混合,在六亚甲基四胺(HMTA)的交联作用下使 PR 转变为交联网络实现固化/凝胶。PR 室温交联反应速率相对低,通常在高温(120~180 ℃)进行交联反应,而且反应周期相对于单体聚合法更长。该方法常与常压干燥结合制备无机杂化酚醛气凝胶。根据前驱体中有无甲基可得到亲水和疏水无机杂化酚醛气凝胶。PR 交联制备无机杂化酚醛气凝胶可通过基于多步和一步溶胶-凝胶的原位聚合实现,另有粉体掺杂法。

3.1　基于多步溶胶-凝胶的原位聚合

3.1.1　*有机/无机溶胶混合法*:Mohamad 等[30]将 TEOS 和 MTES 制备的 SiO_2 溶胶倒入 PR 异丙醇溶液中,于 120 ℃反应 20 h 获得湿凝胶,湿凝胶常压干燥制备出密度为 0.092 g/cm^3 的疏水酚醛/氧化硅杂化气凝胶。师建军等[20]在 TEOS 制备的 SiO_2 溶胶中加入 PR/乙醇溶液,在 140 ℃反应 6 h、80 ℃老化 80 h 获得湿凝胶,湿凝胶常压干燥获得比表面积为 35 m^2/g 的酚醛/氧化硅杂化气凝胶,比表面积与酚醛气凝胶比提高了 45%。Ren 等[4]以正丙醇锆和乙酸混合制备 ZrO_2 溶胶,与 PR 溶液混合制备酚醛/氧化锆杂化气凝胶。Fu 等[22]以 MTMS, MTES 和 DMDES 在醋酸催化下反应 1 h 制备 SiO_2 溶胶,以丙酸锆、乙酰丙酮、水和异丙醇反应 1 h 制备 ZrO_2 溶胶,在 SiO_2 溶胶中依次加入 PR 溶液和 ZrO_2 溶胶,100 ℃溶胶-凝胶反应 24 h 制备酚醛/氧化硅/氧化锆杂化气凝胶。

3.1.2　*多次浸渍法*:多次浸渍法先通过浸渍、凝胶、常压干燥把无机成分复合在纤维增强体中,再经过 PR 浸渍、固化、常压干燥制备无机杂化酚醛气凝胶复合材料。Jin 等[5, 27, 28, 35]将 MTMS 和 DMDES 溶液浸渍纤维毡,经 70 ℃溶胶-凝胶、常压干燥制得 SiO_2 修饰纤维;再将修饰纤维真空浸渍 PR 溶液,在 120~180 ℃反应 3 h 制得酚醛/氧化硅杂化湿凝胶,干燥后得到疏水酚醛/氧化硅杂化气凝胶复合材料(Fig.3)。

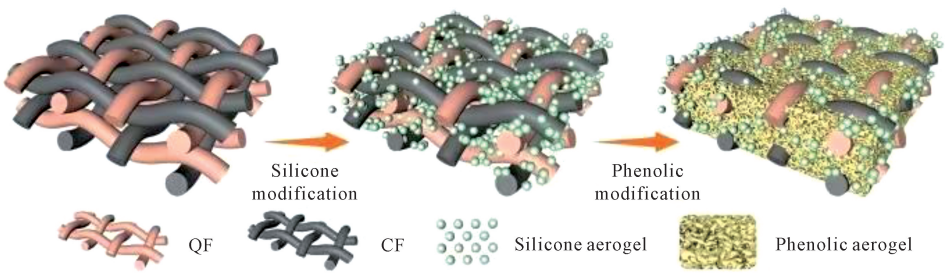


Fig. 3　Fabrication procedure of QCF/SPA composites[28]

3.2 基于一步溶胶-凝胶得到原位聚合

Wang 等[31, 42]于 40 ℃将 APTES 溶液缓慢滴加至 PR/异丙醇溶液中,在 80 ℃溶胶-凝胶反应 3 d 制备酚醛/氧化硅杂化气凝胶。Wu 等[32]将 PR、γ-(2,3-环氧丙氧基)丙基三甲氧基硅烷(KH-560)、十二烷基硫酸钠(SDS)和水混合,在 80~180 ℃反应制备酚醛/氧化硅杂化气凝胶。Liu 等[29, 37]将硼改性后的 PR 与 HMTA 在 80~120 ℃反应 10 h 制备出酚醛/氧化硼杂化气凝胶。除了借助含氨基硅烷实现凝胶化[31, 32, 42],还可利用 HMTA 分解生成的氨为反应体系提供弱碱环境,促进无机前驱体凝胶化[33, 35, 43]。Yin 等[33, 43]将 MTMS 溶液与 PR/乙醇溶液混合,加入 HMTA 后在 120~180 ℃反应 8 h 制得比表面积为 123 m^2/g 的酚醛/氧化硅杂化气凝胶,比表面积比同条件下的酚醛气凝胶提高 112%。采用类似方法,Yang 等[35]以 DMDMS 为硅源制备了疏水酚醛/氧化硅杂化气凝胶。值得注意的是,使用 HMTA 分解生成的氨诱导硅基前驱体凝胶化制备酚醛/氧化硅杂化气凝胶周期短,但会残余未反应有机溶剂,需要长时间溶剂置换。

3.3 粉体掺杂法

田志广等[45, 46]在 70 ℃把 SiO_2 气凝胶粉末与 PR/乙醇溶液混合,经过固化和干燥制备了比表面积为 2.59 m^2/g 的酚醛/氧化硅杂化气凝胶。在前驱体溶液/溶胶中掺杂粉体制备无机杂化酚醛气凝胶工艺简单,但难以获得高性能气凝胶。

4 无机成分对酚醛气凝胶性能的影响

Mohamad 等[30]以 TEOS 和 MTES 2 种硅基前驱体、PR 为有机原料,采取多步溶胶-凝胶法制备了疏水酚醛/氧化硅杂化气凝胶。MTES 比例增加带来接触角变大(Fig.4),但过高的无机前驱体会造成酚醛和氧化硅组分相分离,从而无法凝胶。Cheng 等[19]发现,随着 SiO_2 含量增加,酚醛/氧化硅杂化气凝胶的隔热性能大幅提升,但力学性能变差,这是由于 SiO_2 前驱体形成的纳米多网络减少了热传导路径,同时使骨架变脆弱。Yin 等[43]发现,SiO_2 含量增加,酚醛/氧化硅杂化气凝胶的力学和耐高温性能有显著提升,SiO_2 含量从 0 增加至 0.08 mol,压缩强度由 2.5 MPa 升至 4.08 MPa,烧蚀速率降至 0.073 mm/s。然而,导热系数由 0.518 W/(m·K)增加至 0.687 W/(m·K),隔热性能变差,这是因为 SiO_2 含量增加,密度随之增加,提供了更多的固体传热通道。可见,合成方法导致的微观结构差异对杂化气凝胶的隔热性能影响较大。

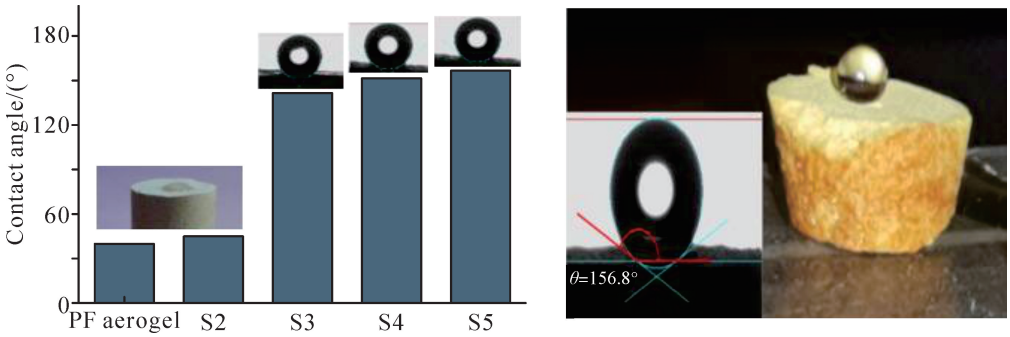


Fig. 4 Water contact angle of silica hybrid phenolic aerogel with different MTMS contents[30]

为了进一步提高酚醛气凝胶的力学、抗氧化、阻燃等性能,研究人员使用无机纤维复合制备气凝胶复合材料(Tab.3)。Ren 等[38]以陶瓷纤维(CF)为增强材料制备的酚醛/氧化硅杂化气凝胶复合材料导热系数低至 0.024 W/(m·K),且可抵挡 1200 ℃火焰冲击。Wang 等[31]制备的碳纤维(C)增强酚醛/氧化硅杂化气凝胶复合材料,质量烧蚀率和线性烧蚀速率仅为 0.0227 g/s 和 0.249 mm/s。Wu 等[32]制备的玻璃纤维(GF)增强酚醛/氧化硅杂化气凝胶复合材料在 1200 ℃烧蚀半小时后,可保持 56.07 ℃的冷面温度而不发生任何形状变化。Jin 等[34]制备了石英纤维(QF)增强酚醛/氧化硅杂化气凝胶,与酚醛气凝胶复合材料相比,SiO_2 的引入使压缩强度提高 40%,1200 ℃残余质量提高 6.3%。Cheng 等[28, 42]以

碳/石英纤维(C/QF)为增强材料制备酚醛/氧化硅杂化气凝胶复合材料,提出一种“双硅双碳多重协同机制”的烧蚀机理。其中“双硅”为 SiO_2 气凝胶和石英纤维,“双碳”为酚醛气凝胶和碳纤维。“双硅”在烧蚀表面形成 SiO_2 薄膜隔离氧气,“双碳”增加 SiO_2 薄膜层的黏度和流动性,以支持其免受气动剥离。

Tab. 3　Properties of inorganic hybrid phenolic aerogels prepared with different fibers

Fiber	Density /(g·cm^{-3})	Compressive strength/MPa	Thermal conductivity /(W·m^{-1}·K^{-1})	Mass loss rate in TGA/%	Linear ablation rate /(mm·s^{-1})	Mass ablation rate/(g·s^{-1})	Ablative condition	Ref.
CF	0.31	2.9	0.024	25.62				[5, 38]
C/QF	0.5	5.96	0.112	39.21	0.017	0.011	2000 ℃ 300 s	[28, 42]
QF	0.3	4.2	0.044	17.3	0.023	0.0065	1.8 mW·m^{-2} 120 s	[34]
C	0.26	0.8	0.055	34.05	0.249	0.0227	3000 ℃ 20 s	[31, 42]
GF	0.42	1.7	0.0541	28	0.00261	0.00071	1200 ℃ 30 min	[32]

5　结语与展望

无机杂化酚醛气凝胶不仅继承了酚醛气凝胶材料低密度、低热导率、大比表面积等诸多优点,而且具有更加优异的耐高温和力学性能。无机杂化酚醛气凝胶通过单体聚合和酚醛树脂交联两大策略实现。单体聚合法周期短、反应温度低,气凝胶的比表面积高、导热系数低,因此,大多配合超临界干燥工艺。酚醛树脂交联法成本低、工艺简单,但周期长、反应温度高,且得到的气凝胶比表面积低、导热系数高,多采用常压干燥工艺。在酚醛气凝胶中引入无机成分可通过原位聚合、粉体掺杂和酚醛气凝胶后改性 3 种方法实现。其中,原位聚合法可以实现有机和无机成分在分子尺度上的杂化,对气凝胶孔结构影响小,是制备高性能酚醛气凝胶绝热材料的优选。在实际应用中,无机杂化酚醛气凝胶通常与纤维增强材料复合,以进一步提高力学性能。作为一种轻质、高强、耐高温绝热材料,无机杂化酚醛气凝胶在航空航天、国防装备、工业与建筑节能、新能源汽车等领域具有良好的应用前景。目前的研究主要集中在材料合成及性能研究方面,要实现工程应用,还需突破简单可靠、绿色环保的低成本规模化生产技术,验证典型服役条件下的耐久性和隔热性能。

参考文献:

[1] 赵志扬, 孔勇, 江幸, 等. 具有可逆形变的弹性气凝胶研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2020, 36(5): 175-184.
Zhao Z Y, Kong Y, Jiang X, *et al*. Recent advances in flexible aerogels[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2020, 36(5): 175-184.

[2] 李婧, 黄洁, 章伊婷, 等. 负载相变微胶囊的三聚氰胺/二氧化硅柔性气凝胶[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(8): 122-128.
Li J, Huang J, Zhang Y T, *et al*. Structure and properties of melamine/silicon dioxide flexible aerogels loaded with phase transition microcapsules[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(8): 122-128.

[3] Pekala R W. Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde[J]. Journal of Materials Science, 1989, 24: 3221-3227.

[4] Ren S, Hu L, Li X T, *et al*. Preparation and characterization of organic-inorganic hybrid ZrOC/PF aerogel used as high-temperature insulator[J]. Ceramics International, 2020, 46: 6326-6332.

[5] Liu R X, Wang H B, Hong C Q, *et al*. Mechanical and dual-stage wind tunnel ablative behavior of ceramic fiber-tile reinforced phenolic aerogel[J]. Composites Communications, 2022, 36: 101386.

[6] Xu H F, Zhang H J, Huang Y D, *et al*. Porous carbon/silica composite monoliths derived from resorcinol-formaldehyde/TEOS[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2010, 356: 971-976.

[7] Kong Y, Zhang J Y, Shen X D. One-pot sol-gel synthesis of amine hybrid titania/silsesquioxane composite aerogel for CO_2 capture[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2017, 84: 422-431.

[8] Wu X D, Zhong Y, Kong Y, *et al*. Preparation and characterization of C/Al_2O_3 composite aerogel with high compressive strength and low thermal conductivity[J]. Journal of Porous Materials, 2015, 22: 1235-1243.

[9] 范佳敏, 秦岩, 傅华东, 等. 有机硅改性酚醛气凝胶的制备及隔热疏水性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2023, 39(10): 29-39.
Fan J M, Qing Y, Fu H D, *et al*. Preparation, thermal insulation and hydrophobic properties of silicone-modified phenolic aerogel[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2023, 39(10): 29-39.

[10] Zhong Y, Kong Y, Zhang J J, *et al*. Facile synthesis of monolithic carbon/alumina composite aerogels with high compressive strength using different inorganic aluminium salts[J]. Journal of Porous Materials, 2014, 21: 653-658.

[11] Zhong Y, Shao G F, Wu X D, *et al*. Robust monolithic polymer (resorcinol-formaldehyde) reinforced alumina aerogel composites with mutually interpenetrating networks[J]. RSC Advances, 2019, 9: 22942-22949.

[12] Kong Y, Zhong Y, Shen X D, *et al*. Effect of silica sources on nanostructures of resorcinol-formaldehyde/silica and carbon/silicon carbide composite aerogels[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2014, 197: 77-82.

[13] Kong Y, Zhong Y, Shen X D, *et al*. Synthesis of monolithic mesoporous silicon carbide from resorcinol-formaldehyde/silica composites[J]. Materials Letters, 2013, 99: 108-110.

[14] 王瑞杰, 郭建业, 宋寒, 等. 酚醛气凝胶多功能复合材料的设计与性能[J]. 材料导报, 2021, 35(Z1): 548-551.
Wang R J, Guo J Y, Song H, *et al*. Design and properties of multifunctional phenolic aerogel composites[J]. Materials Reports, 2021, 35(Z1): 548-551.

[15] Chen K, Bao Z H, Du A, *et al*. Synthesis of resorcinol-formaldehyde/silica composite aerogels and their low-temperature conversion to mesoporous silicon carbide[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2011, 149: 16-24.

[16] Ye D N, Lü H L, Zheng Z R, *et al*. Preparation and properties of flexible phenolic silicone hybrid aerogels for thermal insulation[J]. Molecules, 2024, 29: 4942.

[17] Liu C Q, Li K Z, Li H J, *et al*. The effect of zirconium incorporation on the thermal stability and carbonized product of phenol-formaldehyde resin[J]. Polymer Degradation and Stability, 2014, 102: 180-185.

[18] Yan J, Kuang M X, Zhu Y L, *et al*. Facile, tunable, and environmental friendly synthesis of silica/resorcinol-formaldehyde hybrid xerogels with ultra-low shrinkage using a cationic polyelectrolyte as a soft template[J]. Journal of Porous Materials, 2023, 30: 103-113.

[19] Cheng Y L, Zhang J W, Ren C, *et al*. Facile preparation of high-strength SiC/C aerogels from pre-reacted resorcinol-formaldehyde and siloxane[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2023, 134: 75-83.

[20] 师建军, 孔磊, 左小彪, 等. 酚醛/SiO_2 双体系凝胶网络结构杂化气凝胶的制备与性能[J]. 高分子学报, 2018(10): 1307-1314.
Shi J J, Kong L, Zuo X B, *et al*. Preparation of PR/SiO_2 hybrid phenolic aerogel with Bi-component gel networks[J]. Acta Polymerica Sinica, 2018(10): 1307-1314.

[21] 宋寒, 徐春晓, 王湘宁, 等. 不同树脂前驱体配比对无机酚醛气凝胶隔热复合材料性能的影响研究[J]. 材料导报, 2020, 34(A2): 1525-1527.
Song H, Xu C X, Wang X N, *et al*. Effects of different resin precursor ratios on properties of inorganic phenolic aerogel insulation composites[J]. Materials Reports, 2020, 34(A2): 1525-1527.

[22] Fu H D, Qin Y, Peng Z W, *et al*. A novel co-continuous Si-Zr hybrid phenolic aerogel composite with excellent antioxidant ablation enabled by sea-island-like ceramic structure at high temperature[J]. Ceramics International, 2024, 50: 21008-21019.

[23] Gao W, Wang Z Y, Zhang Y Z, *et al*. High-energy B—O bonds enable the phenolic aerogel with enhanced thermal stability and low thermal conductivity[J]. Applied Surface Science, 2024, 669: 160459.

[24] Huang H, Hong C Q, Jin X Y, *et al*. Facile fabrication of superflexible and thermal insulating phenolic aerogels backboned by silicone networks[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2023, 164: 107270.

[25] Huang H, Lü Y H, Jin X Y, *et al*. Bifunctional silicone triggered long-range crosslinking phenolic aerogels with flexibility and thermal insulation for thermal regulation[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 470: 144413.

[26] Xiao J, Fang G D, Jin X G, *et al*. A comprehensive study of pyrolysis characteristics of silicone-modified phenolic aerogel matrix nanocomposites: kinetic analysis, ReaxFF MD simulations, and ANN prediction[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 472: 145049.

[27] Jin X Y, Liu C, Huang H, *et al*. Multiscale, elastic, and low-density carbonfibre/siliconoxycarbide-phenolic interpenetrating aerogel nanocomposite for ablative thermal protection[J]. Composites Part B: Engineering, 2022, 245: 110212.

[28] Jin X Y, Wu C, Wang H B, *et al*. Synergistic reinforcement and multiscaled design of lightweight heat protection and insulation

integrated composite with outstanding high-temperature resistance up to 2500 ℃[J]. Composites Science and Technology, 2023, 232: 1-10.

[29] Liu H L, Wang P, Zhang B, *et al*. Morphology controlled carbon aerogel with enhanced thermal insulation and mechanical properties: a simple route for the regulated synthesis[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2021, 564: 120828.

[30] Mohamad M S, Ghasem S, Jamal D, *et al*. The effect of high temperature sol-gel polymerization parameters on the microstructure and properties of hydrophobic phenol-formaldehyde/silica hybrid aerogels[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2017, 493: 103-110.

[31] Wang W K, Xu W J, Jia X F, *et al*. A facile in-situ strategy to fabricate lightweight carbon fiber/silicone-phenolic aerogel composites with superior toughness and ablation performance[J]. Journal of Materials Science, 2024, 59: 18488-18498.

[32] Wu C, Wang L M, Yan X J, *et al*. Environmental-friendly and fast production of ultra-strong phenolic aerogel composite with superior thermal insulation and ablative-resistance[J]. Composites Science and Technology, 2024, 256: 110776.

[33] Wu K D, Zhou Q, Cao J X, *et al*. Ultrahigh-strength carbon aerogels for high temperature thermal insulation[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2022, 609: 667-675.

[34] Jin X Y, Xu J G, Pan Y W, *et al*. Lightweight and multiscale needle quartz fiber felt reinforced siliconoxycarbide modified phenolic aerogel nanocomposite with enhanced mechanical, insulative and flame-resistant properties[J]. Composites Science and Technology, 2021, 217: 109100.

[35] Yang D D, Dong S, Xin J Q, *et al*. Robust and thermostable C/SiOC composite aerogel for efficient microwave absorption, thermal insulation and flame retardancy[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 469: 143851.

[36] You Q, Liu G, Zhong Y, *et al*. Mechanical properties and oxidative ablation behaviors of polysilazane-modified phenolic resin aerogel/carbon fiber fabric composites[J]. Polymer Composites, 2023, 45: 1.

[37] He H, Geng L Y, Liu F, *et al*. Facile preparation of a phenolic aerogel with excellent flexibility for thermal insulation[J]. European Polymer Journal, 2022, 163: 110905.

[38] Ren J, Zhang T, Kong Y, *et al*. Facile synthesis of phenolic-reinforced silica aerogel composites for thermal insulation under thermal-force coupling conditions[J]. Ceramics International, 2023, 49: 29820-29828.

[39] Wu X D, Shao G F, Shen X D, *et al*. Evolution of the novel C/SiO_2/SiC ternary aerogel with high specific surface area and improved oxidation resistance[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 330: 1022-1034.

[40] Yun S, Guo T, Zhu X F, *et al*. Effects of carbonization temperature on structure and mechanical properties of monolithic C/SiO_2 aerogels based on ambient pressure dried superhydrophobic resorcinol-formaldehyde/SiO_2 aerogels[J]. Journal of Porous Materials, 2018, 25: 1825-1830.

[41] Yun S, Luo H J, Gao Y F. Ambient-pressure drying synthesis of large resorcinol-formaldehyde-reinforced silica aerogels with enhanced mechanical strength and superhydrophobicity[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2: 14542-14549.

[42] Cheng H M, Fan Z H, Hong C Q, *et al*. Lightweight multiscale hybrid carbon-quartz fiber fabric reinforced phenolic-silica aerogel nanocomposite for high temperature thermal protection[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2021, 143: 106313.

[43] Yin R Y, Cheng H M, Hong C Q, *et al*. Synthesis and characterization of novel phenolic resin/silicone hybrid aerogel composites with enhanced thermal, mechanical and ablative properties[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2017, 101: 500-510.

[44] Xu F H, Wang Y X, Tang F C, *et al*. Synergistic enhancement of structure and function in carbonaceous SiC aerogels for improved microwave absorption[J]. Carbon, 2025, 233: 119854.

[45] 郭俊卿, 田志广, 陈拂晓. SiO_2 气凝胶/环氧树脂/酚醛树脂复合材料性能研究[J]. 化工新型材料, 2024, 52(6): 253-258.
Guo J Q, Tian Z G, Chen F X. Research on the properties of SiO_2 aerogel/epoxy resin/phenolic resin composite materials[J]. New Chemical Materials, 2024, 52(6): 253-258.

[46] 田志广, 郭俊卿, 陈拂晓. SiO_2 气凝胶/酚醛树脂复合材料隔热性能研究[J]. 化工新型材料, 2024, 52(7): 162-166.
Tian Z G, Guo J Q, Chen F X. Study on thermal insulation properties of SiO_2 aerogel/phenolic resin composites[J]. New Chemical Materials, 2024, 52(7): 162-166.

[47] Wang L, Hu X M, Huang R, *et al*. Elastic, antiflaming phenolic aerogels for advanced thermal protection at extreme environments[J]. Composites Communications, 2024, 48: 101889.

Advances in Inorganic Hybrid Phenolic Aerogels

Zhixin Wang[1], Yong Kong[1,2], Xiaodong Shen[1,2]

(*1. College of Materials Science and Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China;*
2. State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China)

ABSTRACT: Phenolic aerogels have excellent mechanical properties, which can overcome shortcoming of silica aerogel in terms of poor mechanical properties. However, the poor oxidation and ablative resistance limit the application of phenolic aerogel in high-temperature insulation. Hybridization of inorganic components is an effective way to improve the high temperature resistance of phenolic aerogel, as well as thermal insulation and mechanical performance. In this paper, the latest researches of inorganic hybrid phenolic aerogels were reviewed, the preparation method and effects of inorganic components on the performance were summarized from different perspectives. Firstly, the preparation method of inorganic hybrid phenolic aerogels was introduced from the point of phenolic source and introduction way of inorganic component including in situ polymerization, powder doping and post-modification. Then, the effects of the introduction way and content of inorganic component and fiber reinforcement on thermal insulation, high temperature resistance and mechanical property of inorganic hybrid phenolic aerogels were analyzed. Finally, the application prospect and development trend of inorganic hybrid phenolic aerogels in the field of thermal insulation were outlooked.

Keywords: inorganic hybrid; phenolic aerogels; fire resistance; high-temperature resistance; thermal insulation