

低成本高导电的高温热电应用石墨气凝胶研究

聂祎楠, 胡洋, 辛楠, 李一斐, 赵欣, 张敏, 唐桂华

(西安交通大学能源与动力工程学院, 710049, 西安)

摘要: 针对工业应用和航空航天高温条件下对高效隔热与热电转换的双重需求,通过定向冷冻干燥法和高温碳化技术,以鳞片石墨作为主要基材、羟乙基纤维素(HEC)/白水泥为三维骨架模板,制备出具有高度取向性片层结构的石墨气凝胶。该气凝胶具备室温至 700 °C 的宽工作温区,在 700 °C 下实现 $67.63 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的超高电导率,其成本归一化电导率比已有导电气凝胶高 2、3 个数量级,具有明显的成本优势。同时,针对片层分形结构,提出了二级 Voronoi 图导电模型,基于该模型揭示了 HEC 增强低目数石墨导电、抑制高目数石墨导电的微观机理。石墨气凝胶在高温下的优异热稳定性,结合稳定的塞贝克系数($12 \sim 17 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$)和对石墨本征热导率的有效抑制(降低 3 个数量级),证明其具有高温热电应用潜力。该研究为实现热电气凝胶实际应用提供了理论基础及设计指导。

关键词: 气凝胶;石墨;定向冷冻;热电;隔热

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A

DOI: 10.7652/xjtub202603014 **文章编号:** 0253-987X(2026)03-0144-11

Study on Low-Cost, High-Conductivity Graphite Aerogel for High-Temperature Thermoelectric Applications

NIE Yinan, HU Yang, XIN Nan, LI Yifei, ZHAO Xin, ZHANG Min, TANG Guihua

(School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: To meet the dual requirements of efficient thermal insulation and thermoelectric conversion under high-temperature conditions in industrial and aerospace applications, this study fabricates a graphite aerogel with a highly oriented lamellar structure using flake graphite as the primary matrix and hydroxyethyl cellulose (HEC)/white cement as the 3D skeleton template, through the directional freeze-drying method and high-temperature carbonization technique. The aerogel demonstrates a wide operational temperature range from room temperature to 700 °C, achieving an ultrahigh electrical conductivity of $67.63 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ at 700 °C. Its cost-normalized electrical conductivity exceeds that of existing conductive aerogels by 2-3 orders of magnitude, offering significant cost advantages. Additionally, a two-stage Voronoi diagram conductivity model is proposed for the lamellar fractal structure. Based on this mode, the microscopic mechanism by which HEC enhances conductivity in low-mesh graphite while suppressing conductivity in high-mesh graphite is revealed. The graphite aerogel's excellent thermal stability

at high temperatures, combined with a stable Seebeck coefficient ($12\text{--}17\ \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$) and effective suppression of intrinsic graphite thermal conductivity (reduced by 3 orders of magnitude), highlights its potential for high-temperature thermoelectric applications. Through experimental validation and theoretical modeling, this study provides a theoretical foundation and design guidance for the practical application of thermoelectric aerogels.

Keywords: aerogel; graphite; directional freezing; thermoelectrics; thermal insulation

高效高温隔热材料对于提升各类工业应用和航空航天系统的性能和安全性至关重要^[1-3]。在具有显著温度梯度的环境中(例如工业熔炉、航空动力系统和固体氧化物燃料电池),同时提供隔热和能量转换功能,实现温差的高效利用,具有重要意义。对相应材料具有以下要求:①隔热性,以隔绝高温;②各向异性,以保证材料隔热方向和热能转换方向与温度梯度方向分布保持一致;③热电性能,以利用显著的温差进行能量直接转换。

气凝胶因其独特的微观多孔结构而具有极低的热导率,已成为广泛应用的隔热材料^[4-5]。冷冻干燥是气凝胶制备中常用的干燥方法,该方法能够有效减少干燥过程中由毛细力引起的材料结构塌陷。而且,通过控制冷冻布置的定向冷冻干燥法制备的气凝胶在温度梯度方向上表现出结构的高度有序性,具有显著的各向异性^[6-7]。通过将气凝胶的多孔结构与功能性材料的本征物性相结合,气凝胶可以实现包括隔热等多功能性,如辐射遮蔽、光热转换和导电性等。要实现气凝胶的热电应用,一个关键前提是实现较高的电导率,然而大多数用于制备气凝胶的基体材料本身具有电绝缘性。为了赋予气凝胶导电性,选择合适的基体材料至关重要。

将碳基材料与冷冻干燥方法相结合,是目前制备导电气凝胶的主要方案^[8-9]。在碳气凝胶的制备过程中,常将高温碳化处理作为后处理步骤,这一步骤对于去除含氧官能团至关重要,从而在材料内部形成更高效的电电路径。Singh等^[10]通过在 $1\ 100\ ^\circ\text{C}$ 下碳化,显著提高了制备碳气凝胶的电导率,达到 $1.28\text{--}1.56\ \text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。除碳基材料外,Yao等^[11]开发了一种由聚苯胺和酚醛树脂制成的有机导电气凝胶,其电导率为 $0.09\sim 0.12\ \text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。Yanagishima等^[12]对聚(3,4-乙二氧噻吩)/聚(苯乙烯磺酸盐)气凝胶进行二次掺杂,获得了 $2.35\ \text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的电导率。Peng等^[13]通过银纳米线的原位组装直接形成气凝胶,并获得了超高的电导率,达到 $45.84\ \text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。然而,这种方法制备效率低、成本高,限制了其推广应用。

从理论角度来看,现有文献中针对导电气凝胶电导率的建模研究相对匮乏,而类似的研究在基于聚合物的复合材料中则较广泛。Zare和Rhee^[14]基于聚合物复合结构的热导率模型,针对聚合物-碳纳米管(CNT)纳米复合材料提出了一种电导率模型。Bao等^[15]考虑碳纳米管在材料中的随机空间分布,开发了一种针对聚合物-碳纳米管复合材料的蒙特卡罗模型。然而,这些方法无法准确描述定向冷冻制备的气凝胶微观上的类蜂窝网络结构。如果将气凝胶的结构沿平行冷冻方向进行平面投影,其三维结构可以有效映射为二维蜂窝网络^[16]。二维Voronoi图与这种蜂窝网络结构完全对应,为气凝胶电导率模型提供了高效的几何建模基础。

综合分析,冷冻干燥是当前制备导电气凝胶的最成熟技术路线,其中碳材料是主要的基体材料。然而,现有研究存在以下问题:①导电气凝胶的电导率水平普遍较低,部分导电性能较好的气凝胶基体材料成本高,不利于规模化应用;②气凝胶微观结构与其电性能之间的关联性研究尚不充分;③气凝胶热电性能研究缺乏理论指导,缺少专门针对定向冷冻干燥制备气凝胶的电导率模型。

本文以鳞片石墨为基体材料,通过定向冷冻方法合成了一种低成本高导电石墨气凝胶,并重点研究其电性能及其底层机理。研究表明,制备的石墨气凝胶具有明显的定向片层骨架结构,其电导率水平与片层结构和石墨鳞片堆叠方式直接相关。通过实验与理论建模,对比说明了不同组分含量及不同石墨目数对气凝胶电性能的影响。本研究提出了一种新颖的各向异性隔热-热电一体化应用气凝胶设计概念,在高温隔热-热电转换场景下极具应用潜力。

1 制备方法与理论模型

1.1 材料制备与表征

本文选用的鳞片石墨从江苏先丰纳米材料科技有限公司购入(规格分别为500目、1 000目和3 500目),羟乙基纤维素(HEC)从上海阿拉丁生化科技

股份有限公司购入,白水泥从阿尔博波特兰(安庆)有限公司购入。将样品按照石墨与水的重量分数比分类,维持石墨与 HEC 的总质量不变,将不同含量的鳞片石墨、HEC、白水泥和超纯水混合(比例见表 1)。将样品按照“质量+组分+目数”规则进行命名,如样品 1 命名为 6G5H-500(其中 6G 表示含石墨 6 g, 5H 表示含 HEC 5 g, 500 表示使用 500 目鳞片石墨),以直观表示样品组分比例。

表 1 石墨气凝胶组分配比

Table 1 Compositions of graphite aerogels

样品编号	目数	质量/g			
		石墨	HEC	白水泥	超纯水
1	500	6	5	0.5	50
2	500	9	2	0.5	50
3	1 000	6	5	0.5	50
4	1 000	9	2	0.5	50
5	3 500	6	5	0.5	50
6	3 500	9	2	0.5	50

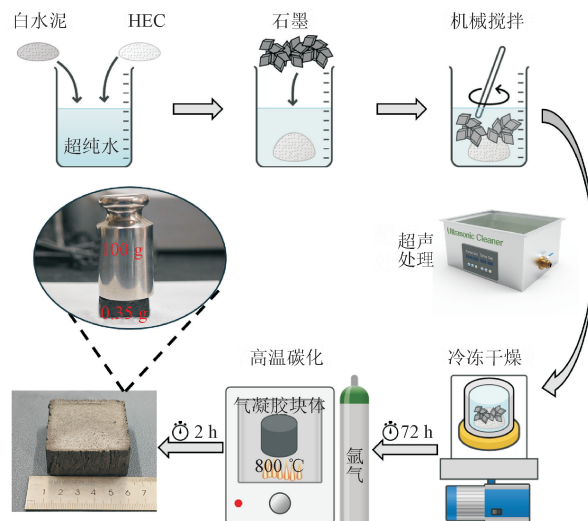
石墨气凝胶制备过程如图 1(a)所示。

(1)前驱体制备。首先,将羟乙基纤维素和白水泥加入超纯水中,然后用机械搅拌器以 600 r/min 转速搅拌 5 min,以确保形成完全均匀化的悬混液。随后,保持相同的搅拌速度,在持续搅拌下将鳞片石墨分批逐渐加入悬混液中。每次在进行下一步添加前要确保添加物与悬混液完全混合。石墨添加完毕后持续机械搅拌 5 min,再进行超声处理(300 W, 15 min)以确保内部组分分布均匀,直至获得均匀黏稠的浆状前驱体。

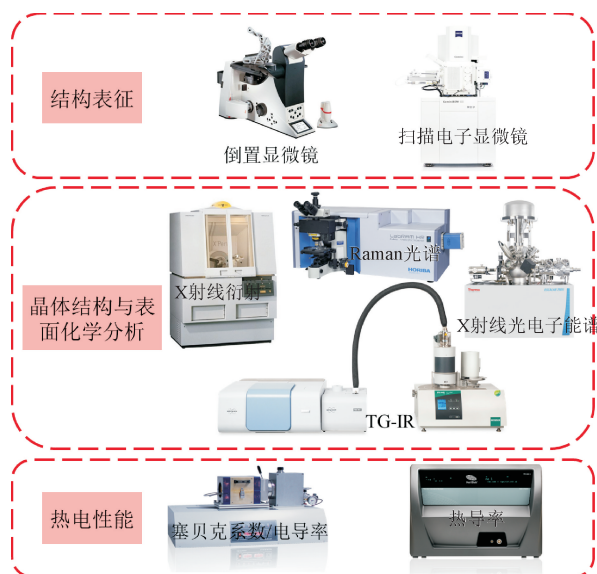
(2)冷冻干燥。将前驱体缓慢转移到圆柱形模具中。该模具的侧壁由低热导率的聚四氟乙烯制成,底部覆盖高导热铜板,以确保冷冻过程中冰晶生长的定向性,保证前驱体在所需的方向上定向冻结。然后,将装有样品的模具放入冷冻干燥机,在 $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下进行定向冷冻 24 h,在压力 5 Pa 以下进行冷冻真空干燥 72 h。

(3)高温碳化。样品干燥后转移到管式炉中,在氩气氛围中以 $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率加热至 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$,并保持 2 h 以实现碳化。碳化过程完成后以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度将温度降至 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$,最后自然冷却至室温。

采用该方法制备出的石墨气凝胶具备良好的成型性,本文制备出了 $5\text{ cm}\times 5\text{ cm}\times 2\text{ cm}$ 的完整块体,石墨气凝胶块体可以承载高达其自身质量 285 倍的载荷,且在加载后未观察到肉眼可见的变形(如图 1(a)所示)。



(a)制备流程示意图



(b)表征流程示意图

图 1 石墨气凝胶制备与表征流程

Fig. 1 Preparation process of graphite aerogel

对石墨气凝胶的表征如图 1(b)所示,主要分为如下 3 部分。

(1)结构表征:采用倒置显微镜(Leica DMI5000 M,放大倍率为 50)和扫描电子显微镜(Zeiss GeminiSEM 500)对石墨气凝胶微观结构进行表征,扫描电镜采用二次电子信号,加速电压 5 kV,放大倍率为 50~500,真空度低于 2×10^{-7} mbar。

(2)晶体结构与表面化学分析:采用 X 射线衍射(XRD)、X 射线光电子能谱(XPS)和拉曼光谱共同进行。XRD 分析使用 X'Pert Pro MPD 衍射仪,采用 Cu K α 辐射源(波长为 $1.5406\text{ }\text{\AA}$),扫描范围 $2\theta=10^{\circ}\sim 80^{\circ}$,步长为 0.02° ,扫描速率为 $2^{\circ}/\text{min}$ 。

XPS 表征使用 Escalab Xi+ 谱仪,采用 Al K α 光源(入射光子能量为 1 486.6 eV),加速电压为 12 kV,灯丝电流为 6 mA,全谱扫描通能为 150 eV,步长为 1 eV。拉曼光谱使用 Horiba HR Evolution 谱仪,采用 532 nm 激光,激光功率为 2 mW,分辨率为 0.5 cm $^{-1}$ 。通过热质量-红外同步联用分析仪(TG-IR),对气凝胶在加热状态下成分变化与分解机理进行分析,使用 Nicolet iS50 光谱仪在 80 mL $\cdot$ min $^{-1}$ 流量的氦气氛围进行测量,以 10 $^{\circ}$ C $\cdot$ min $^{-1}$ 升温速率从室温加热至 800 $^{\circ}$ C,红外波数测量范围为 400~4 000 cm $^{-1}$ 。

(3)热电性能:采用 Linseis LSR-3 系统测量电导率和塞贝克系数,采用四探针法在氦气氛围进行测量,测试电流设置为 10 mA,塞贝克系数测量温差为 50 K。使用 Hot Disk TPS 2500S 热导仪测量热导率,加热功率为 30 mW,双面测量模式。

1.2 Voronoi 图电导率模型

本研究基于 Voronoi 图几何结构建立电导模型。图 2 是 Voronoi 图生成过程的详细描述^[17-18]。在指定区域内布置离散的随机种子点,并基于这些种子点进行 Delaunay 三角剖分。种子点和生成的三角形均被编号并记录入列表。遍历三角形列表以识别与当前三角形(TriA)共享边的相邻三角形(TriB、TriC 和 TriD)。一旦找到与 TriA 共享边的三角形,将其外接圆圆心与 TriA 的外接圆圆心连接起来,并将这些连接记录在 Voronoi 边列表中。如果 TriA 的某一条边没有找到相邻三角形,则计算该边的垂直平分线与区域边界的交点,并将由该交点和三角形外接圆圆心组成的线段存储在 Voronoi 边列表中。Voronoi 边的顶点同样记录在 Voronoi 顶点列表中。在完成遍历后,通过列表记录的 Voronoi 边和顶点最终生成 Voronoi 图。

在定向冷冻制备气凝胶的蜂窝网络结构中,单位面积区域内蜂窝单元的数量与模拟区域内选取的种子点数量直接对应。从几何模型角度来说,这样每条 Voronoi 边代表实际气凝胶结构中的一层片层,而每个 Voronoi 顶点代表这些片层的相交点。该结构就形成了一个 n 节点电阻网络,其中 n 节点表示网络中存在 n 个 Voronoi 顶点。在这个网络结构对应的物理模型中,Voronoi 边表示片层的电阻,而 Voronoi 顶点作为网络中的节点。电流方向定义为从左向右,因此,位于最左边界的所有 Voronoi 顶点被指定为网络的起点,最右边界的顶点则被指定为终点。由于起点和终点是等电势,为便于讨论,所

有起点被连接至一个总起点,所有终点被连接至一个总终点,如图 2 所示。

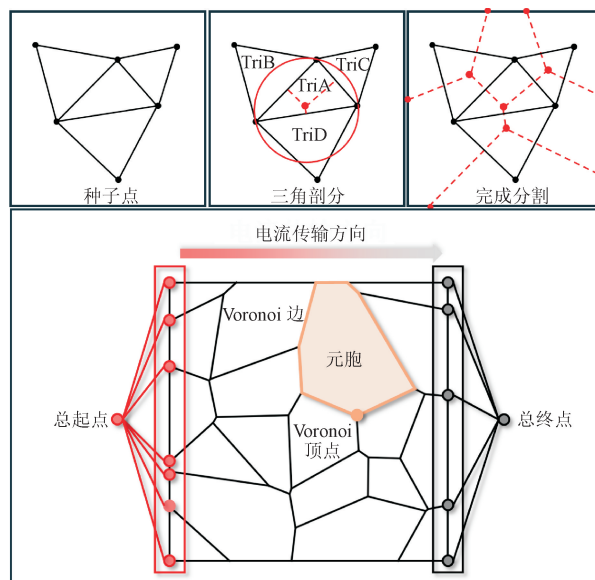


图 2 Voronoi 图及 n 节点电阻网络生成示意图

Fig. 2 Schematic of Voronoi diagram and n -node resistor network generation

至此,通过 Voronoi 图模型,定向冷冻气凝胶的蜂窝网络结构被抽象为一个 n 节点电阻网络。利用基尔霍夫第一定律,可以对整个电阻网络方程组应用节点电压法进行求解。在该 n 节点网络中,节点 1 和节点 n 分别被指定为总起点和总终点,网络中除节点 1 和节点 n 以外的任意节点都可作为零电势的参考点。然后,从任意节点 i 到零电势点的电势记为 u_i ,节点 i 与其相邻节点 j 之间的电导表示为 g_{ij} ($i, j = 1, \dots, n$)。此外,流经节点 i 的总电流表示为 I_i 。根据基尔霍夫第一定律,可以建立以下方程^[19-20]

$$I_i = u_1 g_{1i} + u_2 g_{2i} + \dots + u_n g_{ni} - u_i (g_{1i} + g_{2i} + \dots + g_{ni}) \quad (1)$$

通过式(1)可以对网络中的所有节点进行描述,从而建立 n 维线性方程组。假设节点 1 是网络的输入节点,节点 n 是输出节点,流入节点 1 的总电流为 1 A,流出节点 n 的总电流为 -1 A,则可以根据以下矩阵方程求解节点电压

$$\begin{bmatrix} -\sum_k g_{k1} & g_{12} & \dots & g_{1n} \\ g_{21} & -\sum_k g_{k2} & \dots & g_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ g_{n1} & g_{n2} & \dots & -\sum_k g_{kn} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u_1 \\ u_2 \\ \vdots \\ u_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ -1 \end{bmatrix} \quad (2)$$

该方法的优点在于只需要节点之间的连接关系和节点之间的电阻即可求解网络的等效表示电阻,这意味着该方法适用于所有包含节点和边的几何网络模型。当总电流设定为 1 A 时,节点网络的等效电阻为

$$R_{\text{total}} = \frac{U_{\text{total}}}{I_{\text{total}}} = |u_n - u_1| \quad (3)$$

式中: R_{total} 、 U_{total} 和 I_{total} 分别表示节点网络的等效电阻、等效电压和等效电流,下标 total 表示整个节点网络的对应参数。此外,基于电阻的定义,可以推导出

$$R_{\text{total}} = \frac{\rho_{\text{total}} L_{\text{total}}}{S_{\text{total}}} \quad (4)$$

式中: ρ_{total} 表示材料的电阻率; L_{total} 表示电流传输方向上的材料总长度; S_{total} 表示垂直于电流传输方向的材料截面积。由此,可以进一步推导出网络的等效电导率 σ_{total} 为

$$\sigma_{\text{total}} = \frac{L_{\text{total}}}{R_{\text{total}} S_{\text{total}}} \quad (5)$$

在此基础上,式(2)可以进一步演化为

$$\mathbf{g}_{\text{matrix}} \mathbf{U}_{\text{matrix}} = g_{\text{total}} U_{\text{total}} = \frac{U_{\text{total}}}{R_{\text{total}}} = I_{\text{total}} \quad (6)$$

式中: $\mathbf{g}_{\text{matrix}}$ 和 $\mathbf{U}_{\text{matrix}}$ 表示式(2)左侧由每个片层的电导和节点电压构成的系数矩阵。假设片层厚度保持一致(即统计意义下片层厚度保持一致),片层高度相同,则片层的截面积 S_{layer} 也一致。在该情况下,从 $\mathbf{g}_{\text{matrix}}$ 计算式中提取 S_{layer} ,并将式(4)代入式(6),则得到的节点网络等效电阻可由下式表达

$$R_{\text{total}} = \frac{\rho_{\text{total}} L_{\text{total}} S_{\text{layer}}}{S_{\text{total}}} \quad (7)$$

结合式(5),网络等效电导率 σ_{total} 可进一步推导为

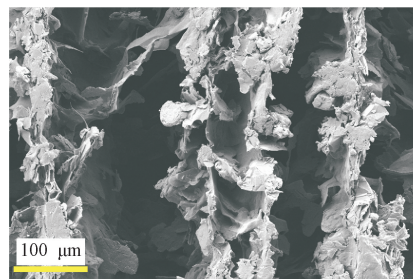
$$\sigma_{\text{total}} = \frac{L_{\text{total}} S_{\text{layer}}}{R_{\text{total}} S_{\text{total}}} \quad (8)$$

因各片层与气凝胶块体的高度一致, $S_{\text{total}}/S_{\text{layer}}$ 可以进一步简化为模拟区域总厚度与片层厚度的比值。这一简化从量化的角度阐明了片层厚度对气凝胶整体电导率的影响。

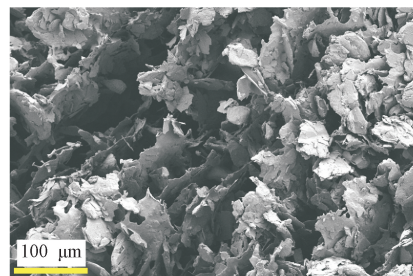
2 结果与讨论

2.1 微观结构表征

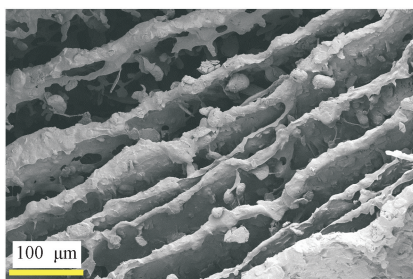
图 3 展示了通过扫描电子显微镜观察到的石墨气凝胶的微观结构,图像显示出由定向冷冻制备形成的明显的定向片层结构。但是,随着石墨/HEC 比例及石墨目数的变化,其定向片层结构也呈现出明显的差异。



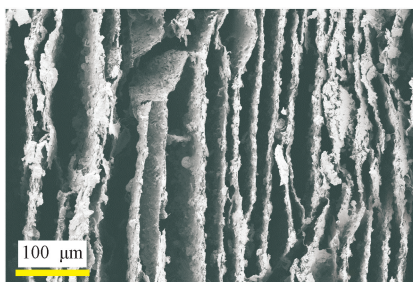
(a) 6G5H-500 微观结构



(b) 9G2H-500 微观结构



(c) 6G5H-1000 微观结构



(d) 6G5H-3500 微观结构

图 3 石墨气凝胶微观结构扫描电镜图

Fig. 3 Scanning electron micrograph (SEM) of graphite aerogel microstructure

对比图 3(a)和 3(b)可以明显看出,当 HEC 含量比例较大时,定向片层结构更规整。这是由于,HEC 在制备过程中通过分子间氢键形成三维基础网络,为石墨堆叠起到结构引导作用。较高的 HEC 含量形成了更加清晰的骨架模板,伴随着定向冷冻过程中冰晶的挤压作用,石墨能够在该模板有效堆叠,最终形成清晰的定向片层结构。图 3(a)、3(c)

和 3(d) 的对比则展现了相同石墨/HEC 比例下,不同石墨目数对片层微观结构的影响。图 3(a) 中可以在定向片层中明显看出石墨鳞片的外观特征,而图 3(c) 中仅在片层表面看到少量石墨鳞片分布,在图 3(d) 的片层中几乎观察不到明显的石墨鳞片。500 目、1 000 目和 3 500 目鳞片石墨的特征尺寸分别为 25、13 和 3.7 μm ,存在明显的尺寸差距。在冰晶生长挤压过程中,尺寸较小的石墨鳞片更易被 HEC 包裹,形成的片层呈现光滑表面形貌。但是,石墨被 HEC 包覆可能导致导电通路不连续,后面将详细讨论。

如前所述,石墨气凝胶的结构由冰晶压缩形成的片层组成,而片层结构由堆叠的石墨鳞片构成。即使在经过热压处理后,石墨块体的孔隙率仍保持为 10%~20%,表明石墨气凝胶内部的片层本身具有固有的孔隙率^[21]。这种结构就可以映射为一种分形结构,即石墨气凝胶在微观层面可视为石墨片的堆叠,在介观层面则表现为片层骨架结构,该分形结构可以用二级 Voronoi 图模型进行描述。

图 4 展示了二级 Voronoi 图模型的概念框架,将片层骨架结构与石墨堆叠结构分别用独立的一级 Voronoi 模型进行描述,第一级 Voronoi 模型对应于石墨鳞片构成片层结构,第二级 Voronoi 模型对应于片层骨架结构构成石墨气凝胶块体。将两级 Voronoi 图模型串联,可以实现从石墨鳞片到石墨气凝胶块体的建模过程。在 Voronoi 图模型中,影响最终电导率结果的主要因素包括:元胞数量,片层厚度,界面电阻。其中元胞数量和片层厚度还共同决定气凝胶的孔隙率。

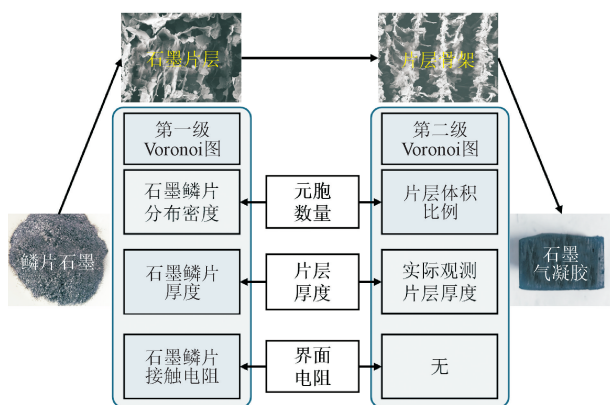


图 4 二级 Voronoi 图导电模型建模思路

Fig. 4 Modeling for two-level Voronoi diagram-based conductive network

从图 3 可以看出,6G5H 比例下石墨气凝胶的片层结构更加规整,所以本文选择 6G5H-500,

6G5H-1000 和 6G5H-3500 样品的平行方向电导率进行建模。从图 3 可观察到,不同石墨目数及组分比例下片层厚度都是变化的,同时片层间孔隙宽度也随之不同,这就决定了第二级 Voronoi 图的元胞数量。利用气凝胶的孔隙率及不同目数石墨鳞片的体积和密度,可以计算出每单位体积片层结构中的石墨鳞片数量,从而确定第一级 Voronoi 图模型中的元胞数量。同样,气凝胶骨架孔隙和片层结构的特征尺寸确定第二级 Voronoi 图模型中的单元格数量。

在第一级 Voronoi 图中,片层厚度直接对应于石墨鳞片的特征厚度,本研究为 0.5 μm 。在石墨气凝胶中,电导率的增强本质上与石墨的堆叠程度密切相关。在第二级 Voronoi 图中,片层厚度则是直接对应于表 2 中展示的观测片层厚度。

表 2 石墨气凝胶的孔隙率、片层厚度、片层间孔隙宽度和元胞宽度

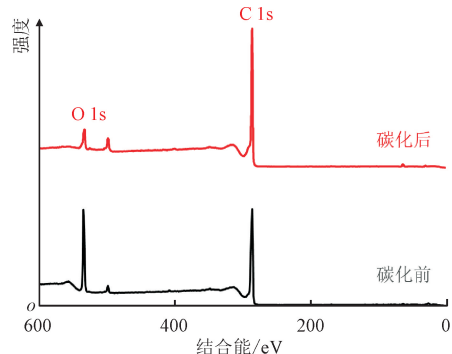
Table 2 Porosity, lamellar width, interlamellar pore width, and unit cell width of graphite aerogels

样品	孔隙率/ %	片层厚度/ μm	片层间孔隙 宽度/ μm	元胞宽度/ μm
6G5H-500	88.05	67	149	216
6G5H-1000	91.41	16	44	60
6G5H-3500	92.27	7	32	39

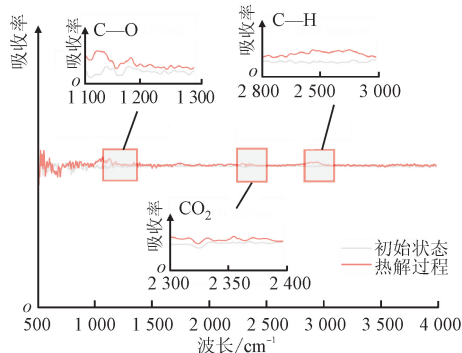
由于气凝胶的片层结构由堆叠的石墨鳞片组成,在片层相交处不存在明显的界面效应。因此,在第二级 Voronoi 图中,可以忽略界面电阻的影响。第一级 Voronoi 图中的界面电阻主要指石墨鳞片间的接触电阻,阻值沿用文献参数设定^[22]。至此,二级 Voronoi 图电导率模型已建立完成,该模型实现了定向冷冻气凝胶结构的几何抽象、参数化及其数学表征,为后续深入分析气凝胶结构特征与电导率之间的构效关系提供了理论基础。需要说明的是,该模型还可通过引入不同温度下的材料本征电导率变化,以考虑温度依赖性。

图 5(a) 展示了石墨气凝胶的 XPS 能谱,可观察到明显的 C 1s(284.8 eV) 和 O 1s(532.5 eV) 核心能级峰。其中 C 1s 峰源于石墨的 sp^2 杂化碳骨架,而 O 1s 峰可解析为两种不同化学态:白水泥水化产物中 Si—O/Al—O 键的晶格氧,以及 HEC 中 C—OH 基团相关的羟基氧。碳化后分析显示 C 1s 强度显著增强,同时 O 1s 强度相应减弱,碳化后 C 1s/O 1s 的原子比由碳化前的 77.33/22.67 变为 91.98/8.02。

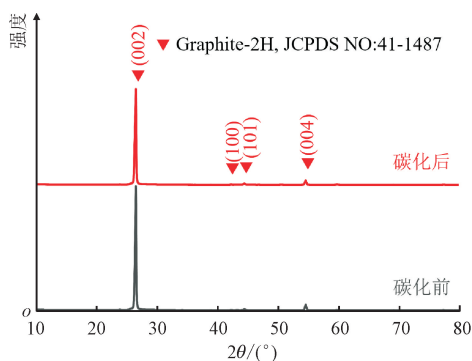
从图 5(b) 的 TG-IR 分析可看出,碳化热解过程中 HEC 主链发生断裂,生成并释放 H_2O 和少量 CO_2 (对应 $2\,300\sim 2\,400\text{ cm}^{-1}$ 处的特征峰)。同时, C—O 键 ($1\,100\sim 1\,300\text{ cm}^{-1}$ 吸收带) 开始断裂, 且 C—H 键 ($2\,800\sim 3\,000\text{ cm}^{-1}$ 处伸缩振动峰) 强度逐渐减弱。这与 XPS 能谱结果共同说明高温碳化过程有效脱除了含氧基团, 显著提升了气凝胶的石墨化程度, 这对增强材料导电性极为有利。图 5(c) 的 XRD 图谱展现出明显的 2H-石墨特征的晶格衍射峰, 尤其表现为石墨片晶特有的强 (002) 基面衍射特征峰, 其中 JCPDS NO: 41-1487 是 Graphite-2H 的标准卡片。图 5(d) 和 5(e) 展示了碳化前后的拉曼光谱, 呈现出两个特征拉曼谱带, 分别对应石墨的本征结构特征缺陷诱导的 D 带 ($1\,350\text{ cm}^{-1}$) 和石墨化 G 带 ($1\,580\text{ cm}^{-1}$)。



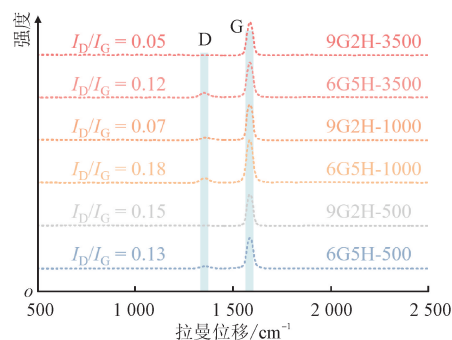
(a) 石墨气凝胶 XPS 能谱



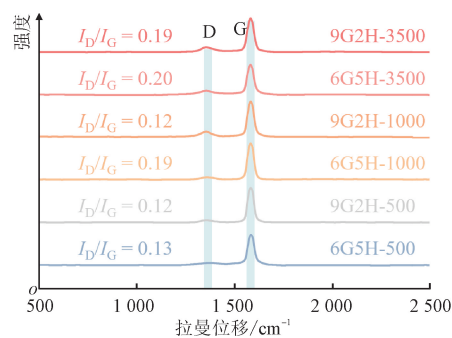
(b) 石墨气凝胶 TG-IR 图谱



(c) 石墨气凝胶 XRD 图谱



(d) 碳化前石墨气凝胶拉曼光谱



(e) 碳化后石墨气凝胶拉曼光谱

图 5 石墨气凝胶 XPS、TG-IR、XRD 和拉曼光谱表征
Fig. 5 Characterization of graphite aerogel by XPS, XRD, Raman spectroscopy, and TG-IR

D 带与 G 带的强度比 (I_D/I_G) 是碳结构中缺陷密度和晶格结构有序度的可靠指标, 其数值降低直接关联着晶体排列度的提升与晶格缺陷的减少。可以看出 I_D/I_G 碳化前后的变化与组分比例和石墨目数都存在关联。首先从组分比例角度, 碳化前 6G5H 组石墨气凝胶的 I_D/I_G 要高于 9G2H 组。在冷冻干燥过程中, 高 HEC 含量促进了石墨片层间更紧密的堆叠, 然而这种紧密堆叠也导致石墨片层间及石墨/HEC 界面处产生更强的应力约束, 诱发晶格畸变, 从而增加缺陷密度。碳化后, 6G5H 组 I_D/I_G 变化幅度较小, 这间接反映了其初始紧密片层结构在碳化过程中的相对稳定性。从目数角度看, 500 目组碳化前后 I_D/I_G 变化较小, 而 1 000 目组和 3 500 目组碳化后 I_D/I_G 变化大。在 TG-IR 分析部分已经指出, 碳化过程主要是 HEC 主链断裂和脱氧的过程, 是导致碳化前后 I_D/I_G 变化的主因。结合图 3(a)、3(c) 和 3(d) 中片层结构的差异性进一步分析。500 目石墨鳞片形成的片层结构主要依赖于自身搭接 (见图 3(a)), 热解气体析出对该搭接结构扰动相对较弱, 因此 I_D/I_G 变化小。而 1 000 目和 3 500 目石墨鳞片被包裹在 HEC 基体内部 (图 3(c) 和

3(d)),随着碳化过程中 HEC 热解气体析出,石墨鳞片在包裹下更易在周围产生局部应力,引入更多微观缺陷,导致 I_D/I_G 明显增大。

2.2 电导率

图 6 为石墨气凝胶电导率的测量结果。对于本文的样品组合,主要关注两方面的电导率对比:一方面是相同目数下不同石墨含量的电导率;另一方面是相同石墨含量下不同目数的电导率。从图 6(a)和 6(b)可以明显看出,在平行和垂直冷冻方向相同石墨目数下,6G5H 组气凝胶的电导率要全面高于 9G2H 组。同时,在相同石墨含量下,鳞片石墨目数越高,电导率越低,并且两个方向电导率均随温度单调递增。如 2.1 节所述,石墨气凝胶内部是由石墨鳞片堆叠的片层骨架结构组成的,石墨鳞片的堆叠状态直接决定了导电通路的形成,最终影响了电导率水平。

在相同石墨目数下,相对较低石墨含量的 6G5H 电导率明显高于 9G2H,说明 HEC 在制备过程中形成的骨架作用至关重要。在相对较高的 HEC 含量下,材料内部结构更加规整紧密,使得石墨鳞片之间形成更加连贯的搭接,形成了导电通路,从而实现更高的电导率。在相同石墨含量下,由于更高目数的石墨鳞片尺寸更小,意味着相同质量下的石墨鳞片数量更多,即材料内部的界面电阻越多,导致了电导率的下降。在图 3(c)和 3(d)中也观察到,石墨鳞片目数较高时,容易在片层中被 HEC 包裹,也会对形成导电通路产生明显阻碍作用。同时还可观察到,平行方向各样品电导率随目数及含量变化分布相对均匀,垂直方向上的电导率水平差异性则并不明显。在垂直方向,除 6G5H-500 样品外,其他样品的电导率均为 $0 \sim 10 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,并且可看到除 6G5H-500 样品外,其他样品平行和垂直方向电导率比值均较大(平行方向电导率为垂直方向 3~10 倍),呈明显的各向异性。这意味 6G5H-500 样品在两个方向的石墨鳞片立体堆叠都达到了相对饱和的状态(完全饱和状态应表现为各向同性),这是高 HEC 含量和低目数下大尺寸石墨鳞片的共同作用结果。

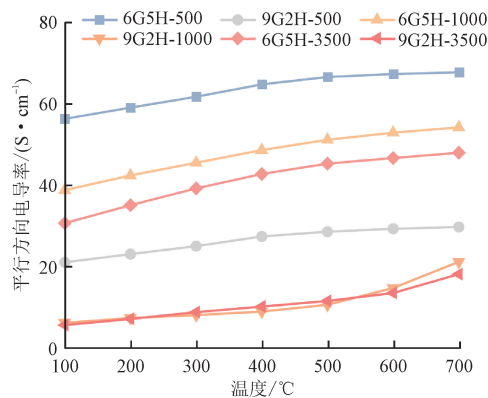
图 6(c)通过将两个方向的电导率取几何平均处理,排除各向异性的影响,直观表示石墨目数和含量对电导率的影响。其中最明显的规律是在相同石墨含量下,500 目样品相较于 1000 目、3500 目的电导率要高约 2、3 倍,但是 1000 目、3500 目样品之间电导率差距极小。这说明石墨鳞片尺寸对于搭接效率的影响更显著。这在图 3(a)中也有体现,在片

层定向效果较好的 6G5H 含量组,6G5H-1000 和 6G5H-3500 电导率没有明显差异,说明在石墨鳞片尺寸达到阈值后,被 HEC 包裹的情况对电导率水平产生了直接影响。后续还会通过与模拟结果对比再次进行论证。

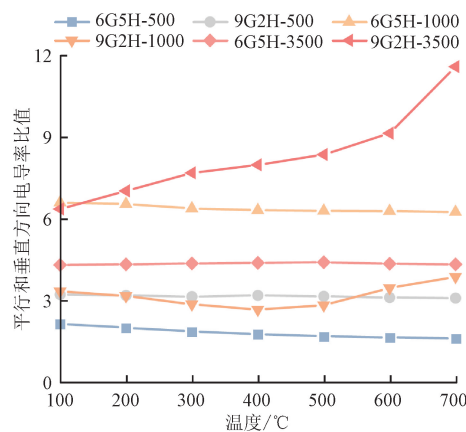
图 6(d)将本文石墨气凝胶电导率极值与文献值进行对比,表明本文的石墨气凝胶电导率水平具有明显优势^[8,13,23-24]。虽然本文石墨气凝胶电导率极值出现在 700°C ,而对比文献中的电导率极值是在室温下测量的,但是根据图 6(a)可以看出,石墨气凝胶随温度变化并不剧烈,可外推计算得到其室温电导率大于 $50 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,仍高于对比文献报导值。进一步引入单位体积成本电导率概念以直观比较不同导电气凝胶间的成本差异

$$\sigma_{c-norm} = \frac{\sigma}{c_m \rho} \quad (9)$$

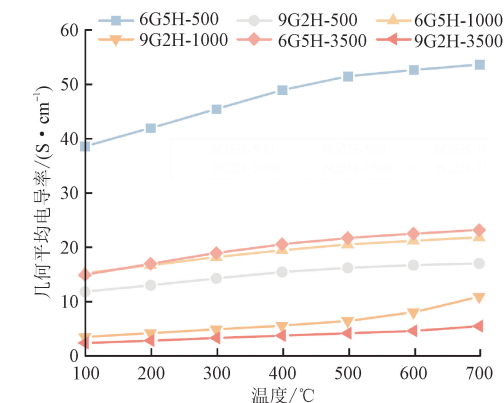
式中: σ_{c-norm} 是体积成本归一化电导率; σ 是电导率; c_m 是材料单位质量成本; ρ 为气凝胶密度。本文的石墨气凝胶的单位体积成本电导率具有 1~3 个数量级的领先优势,而且本文的石墨气凝胶具有 700°C 的高温工作能力,这在其他导电气凝胶研究中从未实现。



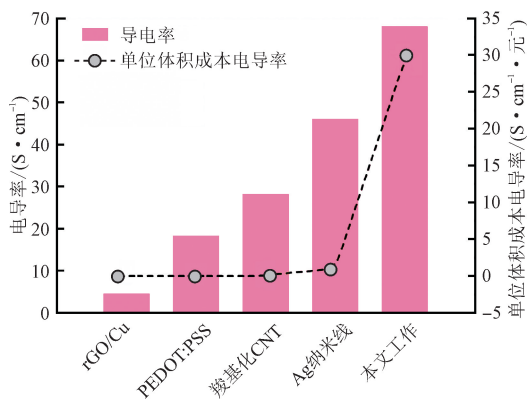
(a) 平行冷冻方向电导率



(b) 垂直冷冻方向电导率



(c) 几何平均电导率



(d) 导电气凝胶电导率水平对比

图 6 石墨气凝胶电导率的测量结果

Fig. 6 Measured electrical conductivity of graphite aerogels

为进一步厘清石墨气凝胶的导电机理,图 7 对比了 6G5H 组石墨气凝胶平行方向 Voronoi 图模型电导率模拟值和实验测量值。在其他条件相同时,石墨目数越高,实际测量电导率则越低。在模拟中,如果只考虑石墨搭接而不做其他校正,电导率随石墨目数增高而增高。虽然当目数增高时,石墨鳞片间的接触界面增多,但是其在如图 3(c)和 3(d)所示的紧实片层中排列密度更大,导致其模拟电导率与目数呈现了正相关。在前述分析中已经指出,HEC 对高目数石墨鳞片包裹明显,而且图 5(c)也说明了 HEC 的高石墨化程度。通过将 HEC 转换为对等质量石墨进行校正,同时结合图 3 观测到的特征尺寸对 HEC 转换形成的石墨进行尺寸修正以描述 HEC 的包裹作用,可以看到校正后的模拟电导率和目数恢复了负相关规律。这一现象可以看出 HEC 在石墨导电气凝胶中的作用是随石墨目数变化的。由于 HEC 碳化后形成的石墨尺寸较大,对低目数石墨气凝胶电导率产生增益效果,而在高目数石墨气凝胶中反而降低石墨堆叠密度,反向抑制了电导

率。在 2.1 节中提到,低石墨目数时其形成的片层厚度更低,意味着其在第二级 Voronoi 图中分布更加离散,同步起到了遏制电导率的作用。

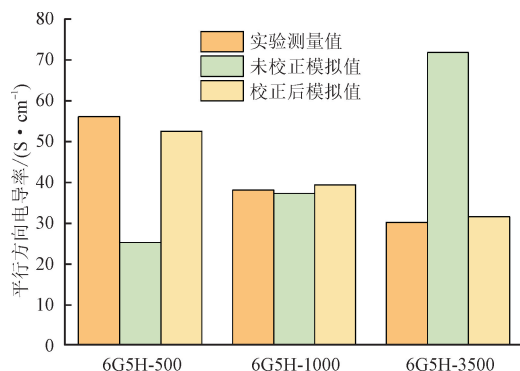


图 7 石墨气凝胶电导率测量值与模拟值的对比

Fig. 7 Comparison between simulation and measured electrical conductivity of graphite aerogels

2.3 塞贝克系数和热导率

如图 8 所示,石墨气凝胶在 100~700 °C 下塞贝克系数维持 10~17 $\mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ 范围,整体表现为随温度而上升,但是随石墨目数或组分比例的变化规律不明显。在石墨含量跨越渗流阈值后,气凝胶内部已形成连续导电通路,HEC 碳化后的石墨与石墨鳞片之间通过碳—碳键形成强界面耦合(图 5(a)中碳化后 C 1s 原子占比超过 90%),气凝胶载流子浓度进入稳定平台,导致塞贝克系数在组分及石墨目数变化时保持稳定。同时,气凝胶的多孔结构使热输运与电输运解耦,多尺度孔隙对声子产生强烈散射,而电子仍可在石墨片层内进行长程输运。相较于本征石墨,石墨气凝胶热导率降低 3 个数量级(如图 9 所示),而电导率仅下降 2 个数量级^[25-26]。石墨气凝胶热导率随温度上升幅度极小,在室温至 650 °C 时,热导率仅上升 32%~34%。这是由于,石墨气凝胶内

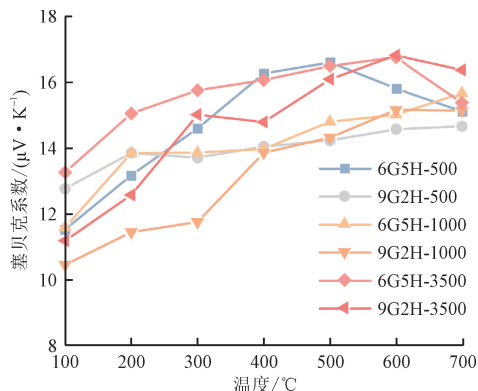


图 8 石墨气凝胶塞贝克系数的测量结果

Fig. 8 Measured Seebeck coefficient of graphite aerogels

部多尺度孔隙及界面对声子的强散射,石墨材料及气凝胶片层结构对高温辐射的强遮蔽效应,使得其具有较低的高温热导率。

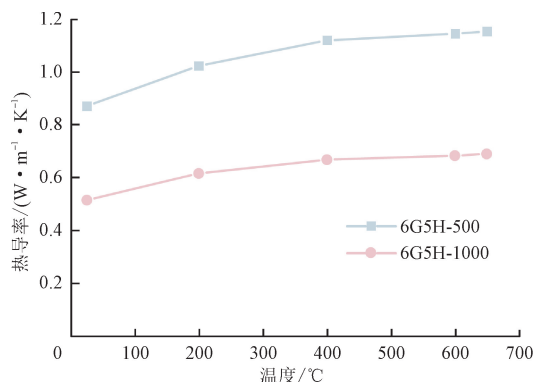


图9 石墨气凝胶测量热导率(平行冷冻方向)

Fig.9 Measured thermal conductivity of graphite aerogels (parallel direction)

3 结 论

本文通过定向冷冻干燥法与高温碳化处理,制备了一种低成本高电导石墨气凝胶。HEC和白水泥共同作用形成的三维网络结构,使得石墨鳞片形成了高度定向的片层骨架结构。本文制备的石墨气凝胶具有良好的成型性和热稳定性,在700℃下具有 $67.63 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的超高电导率。成本归一化电导率实现了2、3个数量级的突破,在目前报道的导电气凝胶中具有最宽工作温度区间(室温至700℃)。基于分形Voronoi图提出一种电导率模型,结合材料表征,发现HEC对高目数石墨片层导电具有抑制作用,对低目数石墨片层导电具有增强作用。该石墨气凝胶在高温下的高电导率、稳定的塞贝克系数以及对石墨本征超高热导率的有效抑制,使得其具有极高的高温热电应用潜力。本文通过实验制备与理论建模,协调气凝胶导电机理与制备工艺研究,为高温热电气凝胶的工程应用提供了可行方案与设计指导。

参考文献:

[1] GUO Jingran, FU Shubin, DENG Yuanpeng, et al. Hypocrystalline ceramic aerogels for thermal insulation at extreme conditions [J]. *Nature*, 2022, 606(7916): 909-916.

[2] QI Yinke, MA Xiaofeng, JIANG Peixue, et al. Review on heat-to-power conversion technologies for hypersonic vehicles [J]. *Chinese Journal of Aeronautics*,

2024, 37(5): 148-179.

- [3] CAO X Q, VASSEN R, STOEVEVER D. Ceramic materials for thermal barrier coatings [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2004, 24(1): 1-10.
- [4] AHMAD S, AHMAD S, SHEIKH J N. Silica centered aerogels as advanced functional material and their applications: a review [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2023, 611: 122322.
- [5] 方文振, 粘权鑫, 张虎, 等. 气凝胶及其纤维复合材料等效导热系数预测 [J]. *西安交通大学学报*, 2015, 49(7): 25-29.
- FANG Wenzhen, NIAN Quanxin, ZHANG Hu, et al. Prediction of the effective thermal conductivity of aerogel and its fiber-loaded composites [J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University*, 2015, 49(7): 25-29.
- [6] ZHOU Lijie, XU Zhaoyang. Ultralight, highly compressible, hydrophobic and anisotropic lamellar carbon aerogels from graphene/polyvinyl alcohol/cellulose nanofiber aerogel as oil removing absorbents [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 388: 121804.
- [7] SONG Jiapeng, WANG Guangren, CHEN Long, et al. Wide-temperature-range pressure sensing by an aramid nanofibers/reduced graphene oxide flakes composite aerogel [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2025, 677(Part A): 512-520.
- [8] MOHAMMADDOKHT H, MAHDIZADEH S M, KHODEIR E, et al. Carbon aerogel/carboxylated carbon nanotubes: porous structure and electrical conductivity properties [J]. *Materials Research Express*, 2019, 6(9): 095010.
- [9] YANG Tingting, MA Cheng, LIN Changyu, et al. Innovative fabrication of ultrasensitive and durable graphene fiber aerogel for flexible pressure sensors [J]. *Carbon*, 2024, 229: 119484.
- [10] SINGH A, KOHLI D K, BHARTIYA S, et al. Conductivity enhancement of carbon aerogel by modified gelation using self additive [C]//AIP Conference Proceeding. Melville, NY, USA: AIP, 2018: 140056.
- [11] YAO Rui, YAO Zhengjun, ZHOU Jintang. Microstructure, thermal and electrical properties of polyaniline/phenolic composite aerogel [J]. *Journal of Porous Materials*, 2018, 25(2): 495-501.
- [12] YANAGISHIMA N, KANEHASHI S, SAITO H, et al. Thermoelectric properties of PEDOT:PSS aerogel secondary-doped in supercritical CO₂ atmosphere with low thermal conductivity [J]. *Polymer*, 2020, 206: 122912.
- [13] PENG Fei, ZHU Wenbo, FANG Yi, et al. Ultralight

- and highly conductive silver nanowire aerogels for high-performance electromagnetic interference shielding [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(3): 4284-4293.
- [14] ZARE Y, RHEE K Y. The effective conductivity of polymer carbon nanotubes (CNT) nanocomposites [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2019, 131: 15-21.
- [15] BAO W S, MEGUID S A, ZHU Z H, et al. Tunneling resistance and its effect on the electrical conductivity of carbon nanotube nanocomposites [J]. *Journal of Applied Physics*, 2012, 111(9): 093726.
- [16] LIU Tao, HUANG Meiling, LI Xiaofeng, et al. Highly compressible anisotropic graphene aerogels fabricated by directional freezing for efficient absorption of organic liquids [J]. *Carbon*, 2016, 100: 456-464.
- [17] 吴长松, 白旭峰, 张洋, 等. 利用沃罗诺伊划分的粒子追踪测速算法及其在大速度梯度流场中的应用 [J]. *西安交通大学学报*, 2019, 53(1): 150-156.
- WU Changsong, BAI Xufeng, ZHANG Yang, et al. Particle tracking velocimetry algorithms based on Voronoi diagram and their applications in the flows with large velocity gradient [J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University*, 2019, 53(1): 150-156.
- [18] AURENHAMMER F. Voronoi diagrams: a survey of a fundamental geometric data structure [J]. *ACM Computing Surveys*, 1991, 23(3): 345-405.
- [19] 陈皓勇, 文俊中, 王增煜, 等. 能量网络的传递规律与网络方程 [J]. *西安交通大学学报*, 2014, 48(10): 66-76.
- CHEN Haoyong, WEN Junzhong, WANG Zengyu, et al. Transfer laws and equations of energy networks [J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University*, 2014, 48(10): 66-76.
- [20] 李元, 王晨, 张冠军. 传热学与电学问题的迁移类比研究:(2)工程实践 [J]. *西安交通大学学报*, 2021, 55(9): 1-8.
- LI Yuan, WANG Chen, ZHANG Guanjun. Analogical transfer between heat transfer and electrology:(2) engineering practices [J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University*, 2021, 55(9): 1-8.
- [21] ZENG Shiyu, WU Haihua, LI Shiwei, et al. Preparation and properties of three-dimensional continuous network reinforced Graphite/SiC ceramic composite insulation materials [J]. *Ceramics International*, 2024, 50(17): 30252-30262.
- [22] NIE Yinan, HU Yang, XIN Nan, et al. Cost-effective graphite aerogel for high-temperature thermoelectrics: synergizing ultra-high electrical conductivity and thermal insulation [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2025, 697: 137926.
- [23] ZHAO Jie, PAN Ruijun, SUN Rui, et al. High-conductivity reduced-graphene-oxide/copper aerogel for energy storage [J]. *Nano Energy*, 2019, 60: 760-767.
- [24] TANG Songsong, ZHANG Xujing, FAN Juncheng, et al. Fibrillation of well-formed conductive aerogel for soft conductors [J]. *Applied Materials Today*, 2022, 26: 101399.
- [25] XI Jinyang, LONG Mengqiu, TANG Ling, et al. First-principles prediction of charge mobility in carbon and organic nanomaterials [J]. *Nanoscale*, 2012, 4(15): 4348-4369.
- [26] WU Si, LI Qinyi, IKUTA T, et al. Thermal conductivity measurement of an individual millimeter-long expanded graphite ribbon using a variable-length T-type method [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2021, 171: 121115.

(编辑 杜秀杰)