

磷钼酸插层水滑石复合 CNFs 气凝胶的 制备及其隔热保温性能

袁利萍¹, 吴袁泊¹, 俞佳静¹, 张世琰¹, 孙 铨¹, 胡云楚¹, 范友华²

(1. 中南林业科技大学 材料科学与工程学院, 长沙 410004; 2. 湖南省林业科学院, 长沙 410018)

摘 要: 轻质、隔热和耐高温材料是航天人员和精密设备的必要保障。纳米纤维素(CNFs)因高比表面积、低热膨胀系数和高强度等特性, 在轻质航天航空材料领域具有潜在的应用前景, 但是质脆易燃限制了其在高温领域的广泛应用。为了提升 CNFs 的耐高温性能, 本工作采用共沉淀法和离子交换法成功制备了 $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ 插层改性的 $\text{ZnAl-PMo}_{12}\text{O}_{40}\text{-LDHs}$ (PMo-LDHs, LDHs: 类水滑石插层材料), 将其与硼酸(BA)复合 CNFs 制备了 PMo-LDHs+BA/CNFs 气凝胶。当 PMo-LDHs 和 BA 的质量分数分别为 CNFs 的 62.5%和 2.0%时, 所制得的 62.5PMo-LDHs+BA/CNFs 气凝胶的密度为 $16.28 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, 导热系数为 $0.044 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。隔热背温实验表明, 该气凝胶的 t_{250} (隔热背温达到 250°C 所需时间)长达 2022.8 s, 比纯 CNFs 延长 867.8 s; 其 R_{250} (隔热背温达到 250°C 时的升温速率)只有 $0.124^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$, 仅为纯 CNFs R_{250} 的 57.4%, 表现出优异的隔热保温性能。灼烧实验显示, 纯 CNFs 气凝胶在 15 s 内完全燃烧, 而 62.5PMo-LDHs+BA/CNFs 气凝胶在 81 s 内未被点燃, 且未出现明显收缩或变形。燃烧残余物的形貌结果表明, PMo-LDHs 受热分解, 在 CNFs 基材表面催化形成致密均匀连续炭层, 从而提高了 CNFs 气凝胶的耐火性能。

关 键 词: 磷钼酸; 插层水滑石; 纳米纤维素; 气凝胶; 隔热保温

中图分类号: TQ352 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2025)04-0415-10

CNFs Aerogel Composite with Phosphomolybdic Acid Intercalated Hydrotalcite: Preparation and Thermal Insulation Performance

YUAN Liping¹, WU Yuanbo¹, YU Jiajing¹, ZHANG Shiyan¹,
SUN Yi¹, HU Yunchu¹, FAN Youhua²

(1. School of Material Science and Engineering, Central South University of Forestry and Technology, Changsha 410004, China; 2. Hunan Academy of Forestry, Changsha 410018, China)

Abstract: Light-weight, heat-insulating and high-temperature resistant materials are essential for safety of astronauts and precision equipments. Nanocellulose (CNFs), with high specific surface area, low thermal expansion coefficient and high strength, has application prospects in preparation of light-weight and thermal insulation aviation materials. However, brittleness and high flammability of CNFs limit their widespread use in high-temperature

收稿日期: 2024-08-15; 收到修改稿日期: 2024-12-16; 网络出版日期: 2024-12-27

基金项目: 湖南省教育厅科学研究项目(23A0202); 长沙市自然科学基金项目(2022kq100); 中央财政林业科技推广示范资金项目([2022] XT02)

Scientific Research Project of Hunan Provincial Department of Education (23A0202); Changsha Natural Science Foundation Project (2022kq100); Central Finance Forestry Science and Technology Promotion Demonstration Fund Project ([2022] XT02)

作者简介: 袁利萍(1975-), 女, 副教授. E-mail: tiansiyuan@126.com

YUAN Liping (1975-), female, associate professor. E-mail: tiansiyuan@126.com

通信作者: 范友华, 研究员. E-mail: yh_fan@163.com

FAN Youhua, professor. E-mail: yh_fan@163.com

fields. In order to improve the high temperature resistance of CNFs, $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ intercalated $\text{ZnAl-PMo}_{12}\text{O}_{40}$ -LDHs (PMo-LDHs, LDHs: layered double hydroxides) were successfully synthesized by co-precipitation and ion-exchange methods. Then the PMo-LDHs+BA/CNFs aerogel was prepared by combining $\text{ZnAl-PMo}_{12}\text{O}_{40}$ -LDHs with boric acid (BA) to formulate CNFs composites. When the mass fractions of PMo-LDHs and BA are 62.5% and 2.0% of CNFs, density and thermal conductivity of 62.5PMo-LDHs+BA/CNFs aerogel are $16.28 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ and $0.044 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, respectively. Thermal insulation back-fire temperature experiments indicate that t_{250} (time required to reach a thermal insulation temperature of 250°C) of 62.5PMo-LDHs+BA/CNFs aerogel is 2022.8 s, which is 867.8 s longer than that of pure CNFs aerogel. R_{250} (heating rate when an insulation temperature reaches 250°C) is only $0.124^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$, which is 57.4% of R_{250} for pure CNFs aerogel, demonstrating an exceptionally excellent thermal insulation effect. Combustion experiments reveal that the pure CNFs aerogel undergoes complete combustion within 15 s, whereas 62.5PMo-LDHs+BA/CNFs aerogel does not ignite within 81 s and exhibits no obvious shrinkage or deformation. Morphological observation of combustion residues indicates that a dense and uniform continuous carbon layer is formed on the surface of the aerogel due to the decomposition of PMo-LDHs, which significantly improves fire resistance of the CNFs aerogel.

Key words: phosphomolybdic acid; intercalated hydrotalcite; nanocellulose; aerogel; thermal insulation

火箭、卫星、飞船及太空站等航空航天器搭载多种探测器件、精密仪器和航天员,并长期处于极端高温环境中,因此,轻质、耐高温的隔热材料是保障航天员与设备安全的必要条件。气凝胶因其优异的隔热性能而广泛应用于航空航天领域,如隔热罩、减速器的柔性热保护系统和空间推进系统的冷冻管隔热层等^[1-4]。通过纳米技术构建热导率极低的微观结构,可以在隔热保温材料的有限空间内实现高效隔热^[5]。航天器件上使用的材料不仅要具备高强度和高耐热性,还需具有良好的气密性和隔热性能^[6]。

CNFs 具有高比表面积、低热膨胀系数、高杨氏模量和高强度等特性,又兼具轻质、可降解和可再生等特点。这些特性使其在复合增强、催化等领域具有广泛的应用前景^[7-8]。CNFs 可以作为无机保温改性材料的基材,有效克服单一无机和有机保温材料的不足^[9-13]。通过不同的改性策略,可以保持 CNFs 的基本特性并赋予 CNFs 基材优异的阻燃性能,使其成为理想的隔热保温基体材料^[14-16]。

层状双氢氧化物(Layered Double Hydroxide, LDH)是水滑石及其类化合物的统称,由这些化合物组装而成的超分子材料被称为 LDHs。层状化合物主体在强极性分子作用下具有可插层性和层间离子的可交换性,可将功能性客体物质引入层间空隙并撑开层板距离,形成层柱化合物。LDHs 具有许多优良性能,如可设计的主客体化学结构^[17]、可调控的插层组装体粒径和分布^[18]、光热稳定性^[19-20]和正电荷特性^[21]等。这些特性使得 LDHs 与 CNFs 表面的负电荷区域在微观尺度上定向结合,形成向列液

晶相结构^[21-24],从而提高 CNFs 基材孔壁致密度及力学强度。同时,致密孔壁中的 LDHs 粒子可形成“屏障效应”,阻碍热量和可燃性气体的传递,从而提高 CNFs 基轻质多孔材料耐热稳定性^[25]。作为阻燃剂,LDHs 的阻燃机制为:在受热时,LDHs 层板间的水合羟基及离子以水和非可燃性气体形式释放,降低可燃气体浓度,发挥稀释可燃性气体的作用;同时,LDHs 分子内的结晶水及插层改性分子在高温条件下脱离层板,吸收大量热量,抑制基体急剧升温。作为无卤高效阻燃剂,LDHs 广泛应用于塑料、橡胶及涂料等领域^[24-26]。

磷钼酸是一类含磷官能团的化合物,在高温热解过程中可生成磷酸盐,促进含羟基化合物催化脱水,形成致密炭层,阻碍热量和氧气的传递^[27-28]。本研究通过共沉淀法和离子交换法制备了 $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ 插层改性的 $\text{ZnAl-PMo}_{12}\text{O}_{40}$ -LDHs,并与 BA 复合 CNFs,制备了一种轻质气凝胶材料 PMo-LDHs+BA/CNFs,探讨了不同添加量 LDHs 对 CNFs 气凝胶隔热性能和燃烧性能的影响规律,为制备高性能生物基有机-无机复合保温材料提供更多的科学依据和解决方案。

1 实验方法

1.1 试剂

六水硝酸锌、九水硝酸铝、磷钼酸、氢氧化钠、BA 均为分析纯,购自国药集团公司;CNFs($T^\circ\text{CNF-PL2}$, $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)购自天津市木精灵生物科技有限公司。

1.2 样品制备

1.2.1 ZnAl-NO₃-LDHs 的制备

按照 $n(\text{Zn}^{2+}):n(\text{Al}^{3+})$ 的摩尔比为 3:1, 将 17.8788 g 六水硝酸锌和 7.5026 g 九水硝酸铝溶于 60 mL 去离子水中, 配制得到混合盐溶液。在氮气气氛下, 将混合盐溶液和 $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液先后滴入盛有 20 mL 去离子水的三口烧瓶中, 并进行剧烈搅拌。当溶液 pH 达到 7.0 时, 停止滴加氢氧化钠溶液, 得到水滑石浆液, 并在 70 °C 反应 12 h。产物经去离子水反复洗涤, 离心分离, 然后在 50 °C 下常压干燥 24 h, 得到 ZnAl-NO₃-LDHs, 简写为 NO₃-LDHs。

1.2.2 ZnAl-PMo₁₂O₄₀-LDHs 的制备

将 4.00 g 磷钼酸溶于 20 mL 去离子水中, 用 $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液中和, 得到磷钼酸钠溶液; 再将 8.00 g NO₃-LDHs 分散在 40 mL 去离子水中, 得到水滑石浆液, 置于三口烧瓶内。氮气气氛下, 将磷钼酸钠溶液滴入水滑石浆液中, 剧烈搅拌, 并在 50 °C 下反应 14 h。反应结束后, 用大量去离子水反复洗涤固体产物, 并在 50 °C 下常压干燥 24 h, 得到磷钼酸插层改性 ZnAl-PMo₁₂O₄₀-LDHs, 简写为 PMo-LDHs。

1.2.3 LDH/CNFs 气凝胶的制备

准确量取 10.0 mL $10\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 CNFs 悬浮液, 按照表 1 中试样组成配比准确称取 LDHs 和 BA。先将 LDHs 滴入 CNFs 悬浮液中, 磁力搅拌 30 min, 再加入 BA, 继续搅拌 30 min, 直至浆液均匀混合。随后, 将混合浆液倒入 35 mm×35 mm×20 mm 的塑料模具中, 并置于-50 °C 冷冻干燥机(中国宁波新芝生物科技股份有限公司, SCIENTZ-18N)冷冻 12 h, 成型后再进行真空干燥, 具体干燥条件为: 保持真

空度为 4.5 Pa, 依次在-5、10、20、30、40 °C 干燥 3、5、10、10、15 h。

1.3 样品分析和性能测试

1.3.1 样品表征分析

X 射线衍射(XRD)分析 采用日本理学公司的 D/Max 2500 型 X 射线衍射仪(Cu K α , 工作电流 80 mA, 电压 40 kV, 波长 0.15405 nm), 扫描范围 $2\theta=5^{\circ}\sim80^{\circ}$, 扫描速率 $5 (^{\circ})/\text{min}$ 。

傅里叶变换红外(FT-IR)光谱分析 采用 Nicolet Avatar 330 型傅里叶变换红外光谱仪, KBr 压片法, 扫描范围为 $400\sim4000\text{ cm}^{-1}$ 。

热重(TG)分析 采用美国 TA 公司的 TGA Q50 型热重分析仪, 氮气流速为 $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 升温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 温度范围为 25~800 °C, 试样质量约 8 mg。

扫描电镜(SEM)分析 采用日本电子 JSM-6490LV 型扫描电子显微镜, 扫描加速电压为 20 kV, 样品室真空度优于 $2.7\times10^{-5}\text{ Pa}$ 。

1.3.2 样品性能测试

隔热背温实验 利用 FTT 锥形量热仪辐射锥(英国 Fire Testing Technology, FTT007)作为辐射热源, XC-24-K-12 型热电偶(美国 OMEGA 公司)采集试样背面温度, OM-DAQ-USB-2400 型数据采集记录仪记录实时温度数据。隔热背温实验的测试装置如图 1 所示。将试样(35 mm×35 mm×6 mm)置于试样架的钢板上, 热电偶置于试样钢板的背面中心位置。锥形量热仪辐照强度为 $35\text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$, 数据采集记录仪记录试样下方钢板的背面温度随辐照时间的变化。温度采集范围为 25~250 °C, 重复两次。

导热性能测试 采用瑞典 Hot Disk TPS 2500S 型导热系数仪, 在瞬态模式下测定气凝胶材料的导热系数, 输出功率为 20 mW。

表 1 LDHs/CNFs 气凝胶的组成配方和密度
Table 1 Composition formula and density of LDHs/CNFs aerogel

No.	Sample	CNFs/mL	NO ₃ -LDHs/g	PMo-LDHs/g	BA/g	$\rho/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$
1	CNFs	10.0	—	—	—	10.01
2	NO ₃ -LDHs/CNFs	10.0	0.0375	—	—	14.12
3	PMo-LDHs/CNFs	10.0	—	0.0375	—	14.23
4	NO ₃ -LDHs+BA/CNFs	10.0	0.0375	—	0.0020	14.67
5	PMo-LDHs+BA/CNFs	10.0	—	0.0375	0.0020	14.95
6	50.0PMo-LDHs+BA/CNFs	10.0	—	0.0500	0.0020	15.72
7	62.5PMo-LDHs+BA/CNFs	10.0	—	0.0625	0.0020	16.28

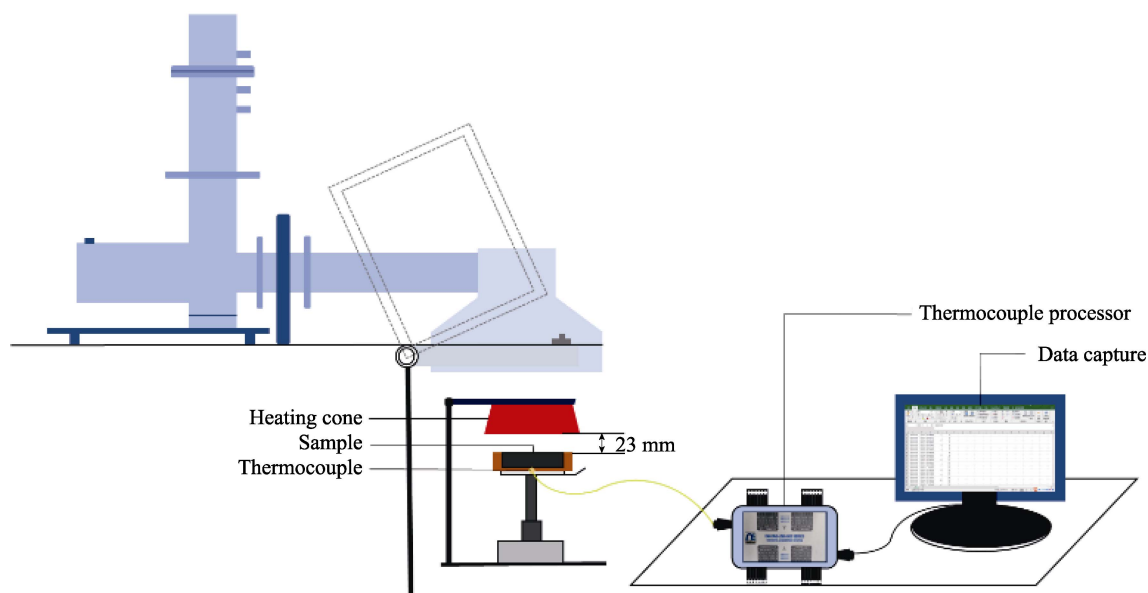


图 1 隔热背温实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of thermal insulation back-fire temperature experiment

燃烧性能测试 将复合材料置于酒精灯外焰中燃烧, 采用日本尼康公司的 D7100 型单反相机拍摄试样的整个燃烧过程。

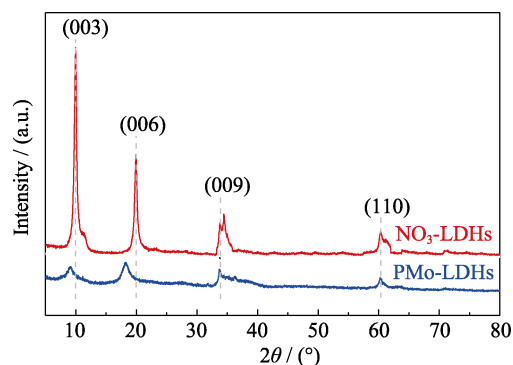
2 结果与讨论

2.1 磷钼酸插层 ZnAl-LDHs 的分析表征

2.1.1 磷钼酸插层反应对 ZnAl-LDHs 层间距的影响

水滑石属于阴离子型层状双金属氢氧化物, 层间阴离子可与无机离子、有机离子、同种离子、杂多酸离子以及配位化合物的阴离子进行交换, 利用 LDHs 的可插层性和层间离子的可交换性, 可将功能性客体物质引入层间空隙并撑开层板距离, 形成柱支撑层状化合物。借助于层板间阴离子种类和间距的可调特性, 可设计一系列不同功能的无机材料。为了探索 $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ 插层改性对锌铝水滑石晶体结构的影响, 采用 XRD 分析了 $\text{NO}_3\text{-LDHs}$ 和 PMo-LDHs 晶体结构, 结果见图 2。

由图 2 可知, $\text{NO}_3\text{-LDHs}$ 的菱形堆积结构显现出尖锐且对称性良好的衍射峰, 基线平稳, 表明合成的 $\text{NO}_3\text{-LDHs}$ 结晶性良好, 层间结构规整。当 NO_3^- 被 $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ 交换后, PMo-LDHs 晶体的(110)晶面衍射峰的位置保持不变, 说明 $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ 的插层改性未改变 $\text{NO}_3\text{-LDHs}$ 的层板结构和组成。然而, (003)、(006)和(009)晶面衍射峰均向低角度方向移动, LDHs 晶体的层间距增大, 这是由尺寸更大的 $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ 成功插入层间并取代 NO_3^- 导致。该结果与文献[19, 29]的报道结果一致。

图 2 $\text{NO}_3\text{-LDHs}$ 与 PMo-LDHs 的 XRD 图谱Fig. 2 XRD patterns of $\text{NO}_3\text{-LDHs}$ and PMo-LDHs

$\text{NO}_3\text{-LDHs}$ 插层改性前后晶面间距和晶格参数列于表 2。由表 2 可知, 经 $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ 插层改性后, (003)晶面间距由 0.888 nm 增大到 0.975 nm, 并且 c 明显增大, 表明 PMo-LDHs 插层间距和晶胞厚度增大; 而 $d_{(110)}$ 没有变化, 表明层板内阳离子间的平均距离没变。另外, 衍射峰明显变宽, 峰强度减弱, 说明 $\text{NO}_3\text{-LDHs}$ 经 $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ 插入改性后, 其结晶度和规整度降低。

2.1.2 磷钼酸插层反应对 ZnAl-LDHs 外观形貌的影响

$\text{NO}_3\text{-LDHs}$ 和 PMo-LDHs 的 SEM 照片如图 3 所示, 可以看出, $\text{NO}_3\text{-LDHs}$ 呈现出典型的水滑石层片状形貌。经过 $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ 插层改性后, 前驱体层间距增大, 导致 PMo-LDHs 的结晶形态变差, 但仍保持着 LDHs 的典型层状结构, 局部出现颗粒堆积的团聚体。对比插层改性前后的形貌可知, PMo-LDHs 的分散性有所改善, 片状颗粒的粒径更

表 2 NO₃-LDHs 与 PMo-LDHs 的晶面间距和晶格参数
Table 2 Interplanar spacing and lattice parameters of NO₃-LDHs and PMo-LDHs

Sample	$d_{(003)}/\text{nm}$	$d_{(006)}/\text{nm}$	$d_{(009)}/\text{nm}$	$d_{(110)}/\text{nm}$	$2\theta_{(003)}/(^{\circ})$	a/nm	c/nm
NO ₃ -LDHs	0.888	0.445	0.265	0.153	9.94	0.307	2.67
PMo-LDHs	0.975	0.488	0.267	0.153	9.06	0.306	2.92

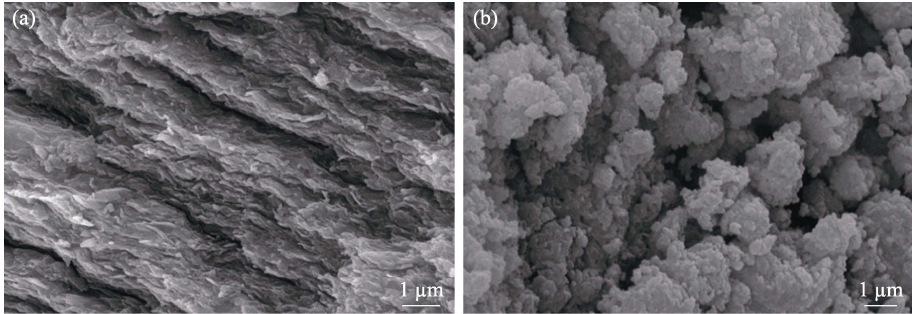


图 3 (a) NO₃-LDHs 和(b) PMo-LDHs 的 SEM 照片
Fig. 3 SEM images of (a) NO₃-LDHs and (b) PMo-LDHs

均匀, 平均粒径约为 250 nm。尽管 PMo-LDHs 的结晶度有所降低, 但整体仍保持层片状形貌。

2.2 LDHs/CNFs 气凝胶的结构与性能

2.2.1 LDHs/CNFs 气凝胶的外观形貌与表观密度

62.5PMo-LDHs+BA/CNFs 气凝胶呈现乳白色外观(图 4), 具有近圆形非贯通的密闭型孔结构, 孔径较小, 孔壁增厚, 孔结构分布均匀且尺寸规整。将 200 g 砝码置于气凝胶上, 其无明显压痕, 且未被压溃, 表明该气凝胶耐压在 0.37 MPa 以上。另外, 将尺寸为 35 mm×35 mm×6 mm 的 62.5PMo-LDHs+BA/CNFs 气凝胶置于山茶花上, 发现山茶花花瓣未发生压塌或变形。这些结果表明, 当气凝胶中无机物质质量分数为 CNFs 的 62.5%时, 气凝胶仍保持低密度和高强度的特性。不同复合比例气凝胶的密度见表 1, 其中纯 CNFs 和 62.5PMo-LDHs+BA/CNFs 气凝胶的密度分别为 10.01 和 16.28 kg·m⁻³, 均为轻量化材料。

2.2.2 LDHs/CNFs 气凝胶的微观形貌分析

图 5 为纯 CNFs、NO₃-LDHs+BA/CNFs 和 62.5PMo-LDHs+BA/CNFs 气凝胶的 SEM 照片, 可以

看出, 3 种气凝胶材料均由薄壁封闭气孔构成, 气孔壁厚度小于 1 μm。纯 CNFs 和 NO₃-LDHs+BA/CNFs 气凝胶的气孔直径达 1500~2000 μm, 而 62.5PMo-LDHs+BA/CNFs 气凝胶的气孔变小, 孔径为 200~600 μm, 孔壁增厚。局部放大图显示, 纯 CNFs 气凝胶表面光滑, 而 NO₃-LDHs+BA/CNFs 和 62.5PMo-LDHs+BA/CNFs 气凝胶中 NO₃-LDHs 和 PMo-LDHs 颗粒分散在 CNFs 基材内, 形成“囊泡”状凸起形貌。

2.2.3 LDHs/CNFs 气凝胶的 FT-IR 分析

LDHs/CNFs 气凝胶的 FT-IR 结果如图 6 所示。由图 6 可知, 纯 CNFs 气凝胶在 3421 cm⁻¹ 处的特征峰归属于 O-H 伸缩振动, 1620 cm⁻¹ 处的特征峰对应于 C=C 弯曲振动, 1420 cm⁻¹ 处的特征峰归属于 -OH 弯曲和 C-O 伸缩耦合作用, 说明存在 -COOH。NO₃-LDHs+BA/CNFs 气凝胶保留了 CNFs 的 O-H、C=C、-OH、-COOH 等基团的特征吸收峰, 且 1384 cm⁻¹ 处出现归属于 O-NO₂ 的特征振动峰。而 62.5PMo-LDHs+BA/CNFs 气凝胶除了具有 CNFs 基材与 NO₃-LDHs 前驱体的红外特征吸收峰以外,



图 4 62.5PMo-LDHs+BA/CNFs 气凝胶的(a)外观形貌及其置于(b)砝码下和(c)花瓣上的照片
Fig. 4 Morphology of 62.5PMo-LDHs+BA/CNFs aerogel (a) and digital photos when it placed (b) under weight and (c) on petals

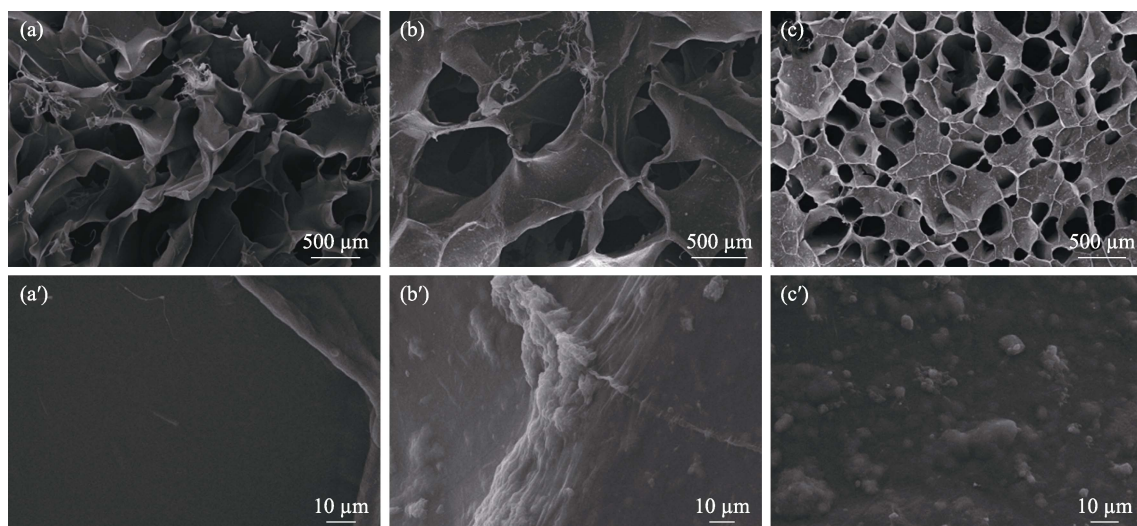


图 5 (a, a')纯 CNFs、(b, b')NO₃-LDHs+BA/CNFs 和(c, c') 62.5PMo-LDHs+BA/CNFs 气凝胶的 SEM 照片
Fig. 5 SEM images of (a, a') pure CNFs, (b, b') NO₃-LDHs+BA/CNFs, and (c, c') 62.5PMo-LDHs+BA/CNFs aerogels

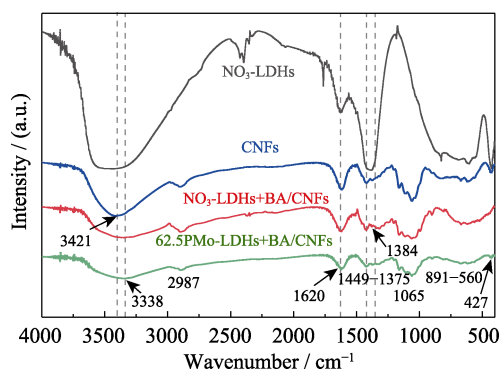


图 6 LDHs/CNFs 气凝胶的 FT-IR 图谱
Fig. 6 FT-IR spectra of LDHs/CNFs aerogels

1065 cm⁻¹ 处出现归属于 P-O 键的反对称伸缩振动峰, 1449~1375 cm⁻¹ 处出现归属于 P-O 和 H-O 键叠加的伸缩振动吸收峰^[30], 891、560 和 427 cm⁻¹ 处出现归属于 Mo-O-Mo、Zn-O 和 Al-O-Al 键的伸缩振动吸收峰^[31-33]。以上结果说明, 插层改性的 LDHs/CNFs 复合材料均保留各自的特征峰。

2.2.4 LDHs/CNFs 气凝胶的热稳定性

LDHs/CNFs 气凝胶的 TG 和 DTG 曲线见图 7。由图可知, 与纯 CNFs 气凝胶相比, LDHs/CNFs 气凝胶出现 3 个明显的失重阶段, 对应的 DTG 曲线也有 3 个峰。其中 250~350 °C 范围内的失重速率峰最高, 失重量最大, 对气凝胶材料的耐热性能影响最为显著。LDHs/CNFs 气凝胶的第一阶段失重发生在 40~100 °C, 这一阶段试样受热脱去物理吸附水, 失重约 7%; 第二阶段失重发生在 250~350 °C, 试样中的 CNFs 剧烈分解炭化, 同时释放 LDHs 中部分结晶水, 导致失重剧烈, TG 曲线急剧下降。由图 7(b)可知, 纯 CNFs 气凝胶最大失重温度为 257.3 °C, 失重

总量达到 57%; NO₃-LDHs+BA/CNFs 气凝胶的最大失重温度为 305.6 °C; 62.5PMo-LDHs+BA/CNFs 气凝胶失重速率最小, DTG 失重速率峰最低, 但是最大失重温度仅为 282.2 °C。在高温区(700 °C 以上), LDHs/CNFs 气凝胶均出现明显的第三个失重峰, NO₃-LDHs/CNFs 在 750 °C 时开始失重, 添加 BA 的 NO₃-LDHs+BA/CNFs 失重峰延后, 而 [PMo₁₂O₄₀]³⁻ 插层改性的 PMo-LDHs+BA/CNFs 在 800 °C 以上才出现第三个失重峰。这表明 NO₃-LDHs 和 PMo-LDHs 在高温下对 CNFs 基材的保护作用机理有所不同。PMo-LDHs 在较低温度下启动分解反应, 促进 CNFs 脱水成炭, 提前发挥金属磷酸盐类炭层的保护作用, 屏蔽热量和氧气传递, 从而较好地保持气凝胶的原始结构。随着温度进一步升高(800 °C 以上), 金属磷酸盐类炭层开始降解, 从而出现第三次失重。

根据图 7 中的曲线, 采集第一阶段和第二阶段的最大失重温度 T_1 、 T_2 和失重速率 R_1 、 R_2 , 以及总失重量达到 50% 的温度 T_{50} 和试样加热到 800 °C 时的残炭质量 M_{800} , 相关数据列于表 3。由表可见, 与纯 CNFs 气凝胶相比, 添加 LDHs 后, 尤其是 PMo-LDHs 复合的 CNFs 气凝胶, 材料的热稳定性得到明显改善。PMo-LDHs 能够显著提高气凝胶 T_{50} 以及 M_{800} , 而 T_2 略有降低; BA 则有助于降低气凝胶的失重速率, 同时增加残炭质量。与 NO₃-LDHs/CNFs 气凝胶相比, PMo-LDHs/CNFs 气凝胶的 T_{50} 由 322.7 °C 提高至 360.1 °C, R_2 也由 0.595%·°C⁻¹ 降低至 0.418%·°C⁻¹, M_{800} 也提高了 3.7%。同时, 气凝胶的热稳定性随 LDHs 添加量的增加而增强。当 PMo-LDHs 的添加量为 CNFs 的 62.5% 时, 62.5PMo-LDHs+BA/CNFs 的 T_{50} 高达

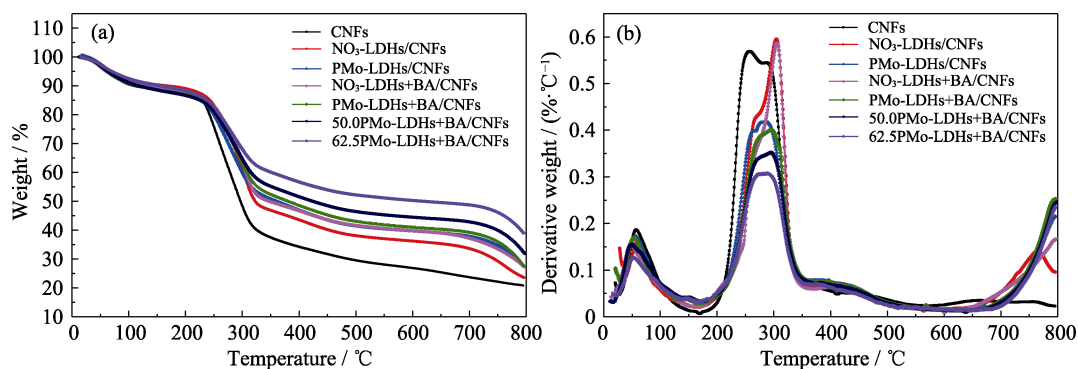


图 7 LDHs/CNFs 气凝胶的(a) TG 和(b) DTG 曲线

Fig. 7 (a) TG and (b) DTG curves of LDHs/CNFs aerogels

Colorful figures are available on website

表 3 LDHs/CNFs 气凝胶的 TG/DTG 参数

Table 3 TG/DTG parameters of LDHs/CNFs aerogels

Sample	$T_1/^\circ\text{C}$	$R_1/(\%\cdot^\circ\text{C}^{-1})$	$T_2/^\circ\text{C}$	$R_2/(\%\cdot^\circ\text{C}^{-1})$	$T_{50}/^\circ\text{C}$	$M_{800}/\%$
CNFs	56.7	0.186	257.3	0.569	297.1	20.8
$\text{NO}_3\text{-LDHs/CNFs}$	58.1	0.160	304.5	0.595	322.7	23.6
PMo-LDHs/CNFs	55.7	0.172	286.8	0.418	360.1	27.3
$\text{NO}_3\text{-LDHs+BA/CNFs}$	48.2	0.157	305.6	0.587	348.7	27.2
PMo-LDHs+BA/CNFs	53.5	0.169	295.8	0.401	381.2	27.6
$50.0\text{PMo-LDHs+BA/CNFs}$	51.8	0.154	294.1	0.352	423.4	31.9
$62.5\text{PMo-LDHs+BA/CNFs}$	50.7	0.127	282.2	0.306	620.2	38.9

620.2 $^\circ\text{C}$, M_{800} 达到 38.9%, 表明 PMo-LDHs 显著提升了 CNFs 基材的耐热性能。此外, 62.5PMo-LDHs+BA/CNFs 气凝胶在前两阶段的失重速率最小, R_1 和 R_2 分别为 $0.127\%\cdot^\circ\text{C}^{-1}$ 和 $0.306\%\cdot^\circ\text{C}^{-1}$ 。这可能是由于规整片晶结构的 LDHs 在 CNFs 表面形成壳芯或套筒保护层, 增强了气凝胶的耐热性能^[22, 24]。同时, $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ 在高温下受热分解, 生成 HPO_3 、偏磷酸等含磷化合物, 以及 $\text{Mo}(\text{PO}_4)_2$ 、 MoO_3 等含钼化合物, 这些物质覆盖在 CNFs 基材表面及孔壁上, 形成热传导的物理隔离层, 从而降低了气凝胶的热分解速率, 提升了其耐热性和高温热稳定性^[22, 25, 27-28]。

2.2.5 LDHs/CNFs 气凝胶的隔热背温实验

在 $35\text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ 的热辐射下, 测定了 LDHs/CNFs 气凝胶的隔热背温性能。由 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 达到某一温度所需的时间记为 t , 如隔热背温达到 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 所需的时间记为 t_{200} , 此时的升温速率记为 R_{200} , 单位为 $^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$, LDHs/CNFs 气凝胶的隔热背温结果示于图 8。

根据图 8, 所有试样的隔热背温随热辐照时间延长而迅速升高, 当隔热背温达到 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 后, 材料隔热背温升温速率明显减缓。LDHs 改性后, CNFs 气凝胶隔热背温达到 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 所需时间明显延长, 其中 62.5PMo-LDHs+BA/CNFs 气凝胶隔热背温达到

$250\text{ }^\circ\text{C}$ 的时间最长, 为 2022.8 s, 比 CNFs 延长 867.8 s, 表明添加 LDHs 可以改善气凝胶的隔热保温性能。根据图 8 隔热背温曲线, 采集气凝胶隔热背温达到 200 和 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 所需要的时间 t_{200} 和 t_{250} , 以及相应的平均升温速率 R_{200} 和 R_{250} , 结果列于表 4。

结合表 4 中的隔热背温实验参数, 纯 CNFs 气凝胶具有最短的升温时间 t_{200} 、 t_{250} 和最大的平均升温速率 R_{200} 、 R_{250} , LDHs/CNFs 气凝胶的 t_{200} 和 t_{250} 显著延长, R_{200} 和 R_{250} 明显减小。添加 BA 后, LDHs/CNFs 气凝胶的 t_{200} 、 t_{250} 明显延长, R_{200} 、 R_{250} 明显减小, 说明加入 BA 可以进一步提升气凝胶的隔热保温性能。其中, 62.5PMo-LDHs+BA/CNFs 气凝胶的 t_{200} 和 t_{250} 最长, R_{200} 和 R_{250} 最小, 表明 $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ 插层改性 PMo-LDHs 能明显提高气凝胶材料的隔热保温性能。

2.2.6 LDHs/CNFs 气凝胶的导热系数

采用瞬变平面热源法测量了纯 CNFs、 $\text{NO}_3\text{-LDHs+BA/CNFs}$ 和 62.5PMo-LDHs+BA/CNFs 气凝胶的导热系数, 结果列于表 4。在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 下, $\text{NO}_3\text{-LDHs+BA/CNFs}$ 试样的导热系数为 $0.047\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 比纯 CNFs 的 $0.045\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 略有升高, 而 62.5PMo-LDHs+BA/CNFs 气凝胶的导热系数最低, 为 $0.044\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。这可能是由于 $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ 插层改性提高了 $\text{NO}_3\text{-LDHs}$

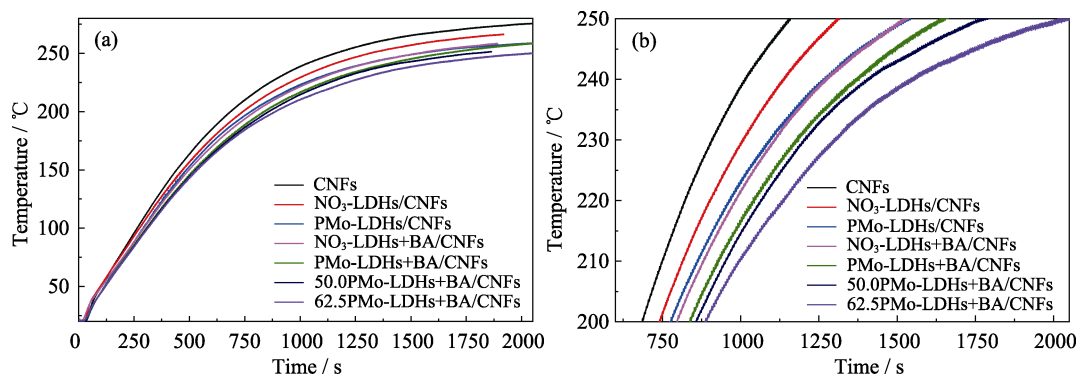


图 8 LDHs/CNFs 气凝胶的(a)隔热背温曲线和(b) 750 s 后隔热背温曲线放大图
Fig. 8 Thermal insulation back-fire temperature curves (a) and magnified curves of thermal insulation back-fire temperature curves after 750 s (b) of LDHs/CNFs aerogels
Colorful figures are available on website

表 4 LDHs/CNFs 气凝胶的隔热背温参数和导热系数
Table 4 Thermal insulation back-fire temperature test parameters and thermal conductivity of LDHs/CNFs aerogels

Sample	t_{200}/s	t_{250}/s	$R_{200}/(^{\circ}C \cdot s^{-1})$	$R_{250}/(^{\circ}C \cdot s^{-1})$	$\lambda/(W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1})$
CNFs	685.4	1155.0	0.292	0.216	0.045
NO ₃ -LDHs/CNFs	739.4	1306.6	0.270	0.191	—
PMo-LDHs/CNFs	776.7	1527.5	0.258	0.164	—
NO ₃ -LDHs+BA/CNFs	793.5	1524.4	0.252	0.164	0.047
PMo-LDHs+BA/CNFs	837.6	1642.6	0.239	0.152	—
50.0PMo-LDHs+BA/CNFs	857.6	1771.2	0.233	0.141	—
62.5PMo-LDHs+BA/CNFs	886.5	2022.8	0.226	0.124	0.044

纳米颗粒的分散性, 而 PMo-LDHs 的复合作用使气凝胶孔壁密闭, 孔径缩小, 有效抑制了气凝胶的对流和传导。

2.2.7 LDHs/CNFs 气凝胶的灼烧试验

点燃时间是评价材料燃烧性能的重要参数之一。实验观察了纯 CNFs、NO₃-LDHs+BA/CNFs 和 62.5PMo-LDHs+BA/CNFs 气凝胶在酒精灯火焰持续灼烧过程中的点燃时间和形态变化, 视频截图照片示于图 9。

由图 9 可知, 纯 CNFs 气凝胶灼烧 1 s 迅速燃烧, 5 s 后火焰熄灭, 18 s 时剩余少量严重收缩变形的炭, 几乎完全燃烧, 表层覆盖大量白色灰烬。NO₃-LDHs+BA/CNFs 气凝胶的点燃时间为 3 s, 燃烧 6 s 后火焰自熄, 残炭收缩变形明显小于纯 CNFs 气凝胶。62.5PMo-LDHs+BA/CNFs 气凝胶灼烧 81 s 未被点燃, 且收缩变形最小。与 NO₃-LDHs+BA/CNFs 气凝胶相比, 62.5PMo-LDHs+BA/CNFs 炭层在整个灼烧过程中仅接触火焰部分被烧成灰白色, 顶部边缘还有部分基材未被炭化, 说明 PMo-LDHs 催化生成的炭层对热量和氧气具有更好的屏蔽作用。以上结果表明, 由[PMo₁₂O₄₀]³⁻插层 LDHs 制备的 62.5PMo-LDHs+BA/CNFs 气凝胶的耐

火性能最强, LDHs 复合能够减缓 CNFs 气凝胶的燃烧, 提高其耐火性。可能原因是, PMo-LDHs 受热分解产生的含磷化合物(HPO₃、偏磷酸、Mo(PO₄)₂)促进基材脱水炭化, 并在基材表面形成炭层。同时, 分解产生的 MoO₃、ZnO、Al₂O₃ 等金属氧化物增强了炭层的力学性能^[27, 33], 构筑了高阻燃性致密炭层, 物理阻断热量和氧气与内部基材接触, 从而减缓了基材的燃烧和分解, 提高了材料的耐火性能。此外, LDHs、BA 和 CNFs 通过氢键、离子键等作用形成有序结构, 有助于气凝胶在受热时仍保持其原始尺寸^[22-24]。

2.2.8 LDHs/CNFs 气凝胶灼烧残余物形貌分析

纯 CNFs、NO₃-LDHs+BA/CNFs 和 62.5PMo-LDHs+BA/CNFs 气凝胶灼烧残余物的 SEM 照片见图 10。从图中可知, 纯 CNFs 气凝胶几乎完全燃烧, 灼烧残余物为多孔网格状蓬松炭。NO₃-LDHs+BA/CNFs 气凝胶灼烧残余物表面较为规整, NO₃-LDHs 颗粒均匀地分布在炭层中, 尽管炭层表面存在裂纹, 但裂纹并未贯穿炭层。而 62.5PMo-LDHs+BA/CNFs 气凝胶在持续受热下形成了致密的连续炭层, 有效阻隔了热量和氧气的传递, 从而保护了内部基材。

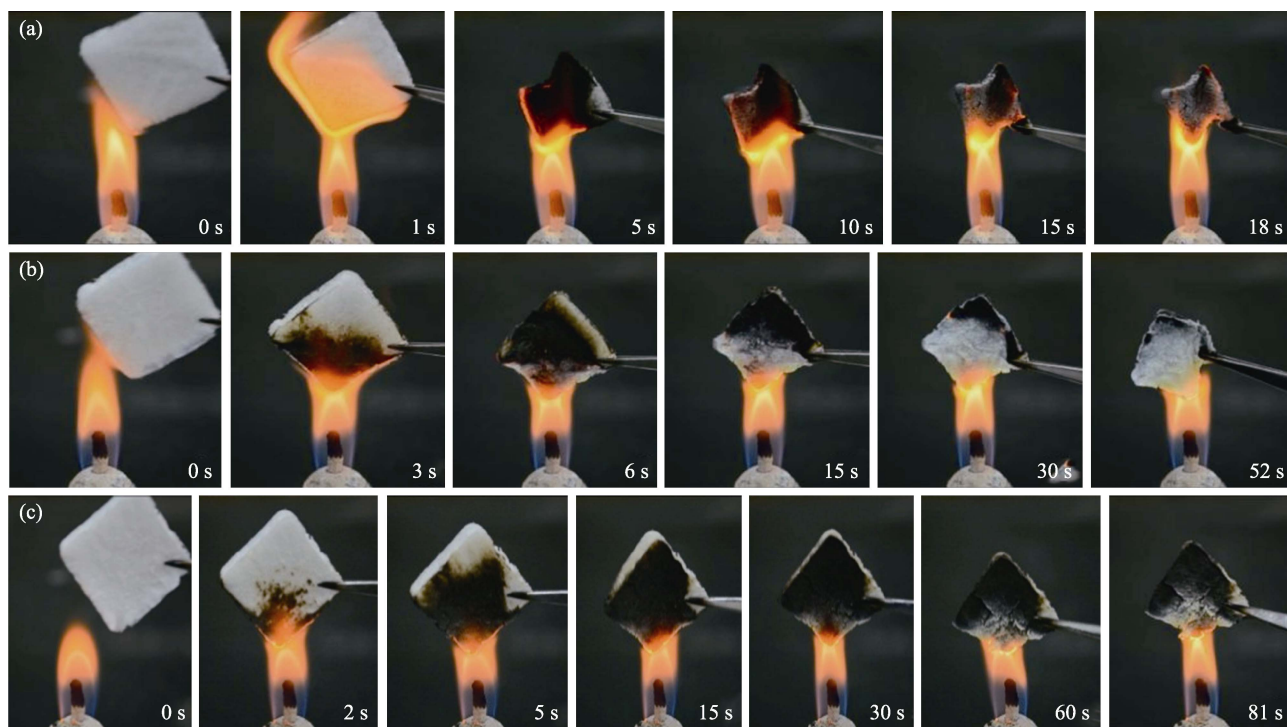


图9 (a)纯 CNFs、(b) $\text{NO}_3\text{-LDHs+BA/CNFs}$ 和(c) $62.5\text{PMo-LDHs+BA/CNFs}$ 气凝胶的灼烧试验

Fig. 9 Combustion tests of (a) pure CNFs, (b) $\text{NO}_3\text{-LDHs+BA/CNFs}$, and (c) $62.5\text{PMo-LDHs+BA/CNFs}$ aerogels

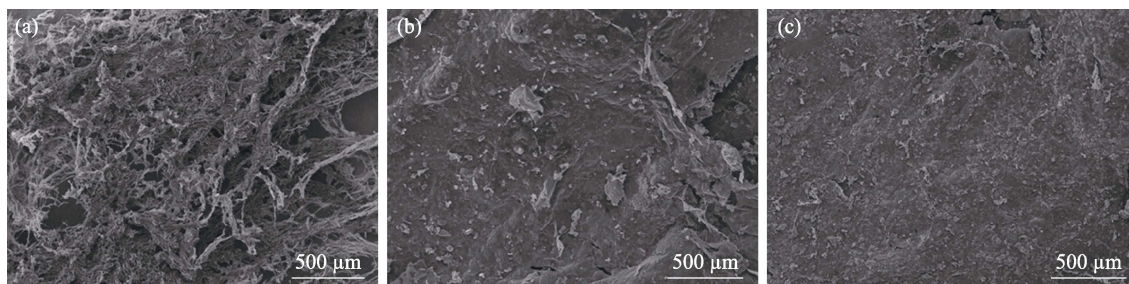


图10 (a)纯 CNFs、(b) $\text{NO}_3\text{-LDHs+BA/CNFs}$ 和(c) $62.5\text{PMo-LDHs+BA/CNFs}$ 气凝胶灼烧残余物的 SEM 照片

Fig. 10 SEM images of combustion residues of (a) pure CNFs, (b) $\text{NO}_3\text{-LDHs+BA/CNFs}$, and (c) $62.5\text{PMo-LDHs+BA/CNFs}$ aerogels

3 结论

采用共沉淀法和离子交换法制备了 $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ 插层改性 $\text{ZnAl-PMo}_{12}\text{O}_{40}\text{-LDHs}$ 。与 $\text{ZnAl-NO}_3\text{-LDHs}$ 前驱体相比, $\text{ZnAl-PMo}_{12}\text{O}_{40}\text{-LDHs}$ 的结晶度和层间规整度略有降低, 片状颗粒尺寸变小, 分散性提高, 层间距由 0.888 nm 增大到 0.975 nm 。通过冷冻干燥法, 将 $\text{ZnAl-PMo}_{12}\text{O}_{40}\text{-LDHs}$ 与 BA 复合 CNFs, 制备了不同配比的 PMo-LDHs+BA/CNFs 气凝胶。

隔热背温实验表明, 随着 LDHs 添加量增大, 气凝胶达到一定背温所需时间延长, 当 PMo-LDHs 和 BA 的质量分数分别为 CNFs 的 62.5% 和 2.0% 时, $62.5\text{PMo-LDHs+BA/CNFs}$ 气凝胶的密度为 $16.28\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, 导热系数为 $0.044\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 且 t_{250} 长达

2022.8 s (比纯 CNFs 延长 867.8 s), R_{250} 仅为 $0.124\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ (仅为纯 CNFs R_{250} 的 57.4%), 表现出优异的隔热保温性能。灼烧实验显示, $62.5\text{PMo-LDHs+BA/CNFs}$ 气凝胶在火焰下灼烧 81 s 未被点燃, 收缩变形最小, 形成的炭层对热量和氧气具有更好的屏蔽作用。燃烧残余物的 SEM 结果表明, $62.5\text{PMo-LDHs+BA/CNFs}$ 气凝胶表面形成的致密连续炭层赋予了其良好的隔热隔氧性能。

PMo-LDHs 在气凝胶中分布均匀、尺寸规整, 其丰富的羟基以及 BA 与 CNFs 表面的羟基、羧基等官能团通过氢键、离子键等相互作用形成三维立体近圆形非贯通的密闭型孔结构, 这种结构使 $62.5\text{PMo-LDHs+BA/CNFs}$ 气凝胶具有质轻、耐压和良好的保温隔热特性。PMo-LDHs 受热分解时产生的含磷化合物促进 CNFs 脱水, 并在基材表面形成炭层, 与分解产生的 MoO_3 、 ZnO 、 Al_2O_3 等物质一

起形成致密且完整的金属磷酸盐类炭层,有效阻断热量和氧气与内部基材接触,进而保护内层基材,减缓其燃烧和分解,提高材料的耐火性能。

参考文献:

- [1] LI Y G, LIU X F, DONG L H, *et al.* Preparation and high-temperature service performance of hierarchically pore-structured BN fiber aerogels. *Ceramics International*, 2022, **48**(24): 36287.
- [2] JIN R Z, ZHOU Z H, LIU J, *et al.* Aerogels for thermal protection and their application in aerospace. *Gels*, 2023, **9**(8): 606.
- [3] GUO P F, SU L, PENG K, *et al.* Additive manufacturing of resilient SiC nanowire aerogels. *ACS Nano*, 2022, **16**(4): 6625.
- [4] LIAO Y R, ZHANG S Z, YANG Z Y, *et al.* Ambient drying to fabricate polybenzoxazine aerogels for thermal insulation in aerospace. *Materials Today Nano*, 2024, **28**: 100517.
- [5] 杨冬晖, 李猛, 尚坤. 航天服隔热材料技术研究进展. *航空材料学报*, 2016, **36**(2): 87.
- [6] CHHOWALLA M, JARIWALA D. Hyperbolic 3D architectures with 2D ceramics. *Science*, 2019, **363**(6428): 694.
- [7] LI M M, XU Q Y, JIANG W, *et al.* Preparation and investigation of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}/\text{CNF}$ foams for electromagnetic interference shielding. *Fibers and Polymers*, 2023, **24**: 771.
- [8] ZHOU X J, LI B, XU Y, *et al.* Tannin-furanic resin foam reinforced with cellulose nanofibers (CNF). *Industrial Crops & Products*, 2019, **134**: 107.
- [9] SONG Y P, XUE C H, GUO W C, *et al.* Foamed geopolymer insulation materials: research progress on insulation performance and durability. *Journal of Cleaner Production*, 2024, **444**: 140991.
- [10] ZHAO J J, LI S, TANG Y M. Preparation of building insulation foam materials by recycling industrial and agroforestry wastes. *Journal of Building Engineering*, 2023, **68**: 105988.
- [11] BURATTI C, BELLONI E, LASCARO E, *et al.* Rice husk panels for building applications: thermal, acoustic and environmental characterization and comparison with other innovative recycled waste materials. *Construction and Building Materials*, 2018, **171**: 338.
- [12] MUTHURAJ R, LACOSTE C, LACROIX P, *et al.* Sustainable thermal insulation biocomposites from rice husk, wheat husk, wood fibers and textile waste fibers: elaboration and performances evaluation. *Industrial Crops and Products*, 2019, **135**: 238.
- [13] ALI M, ALABDULKAREM A, NUHAIT A, *et al.* Thermal and acoustic characteristics of novel thermal insulating materials made of eucalyptus globulus leaves and wheat straw fibers. *Journal of Building Engineering*, 2020, **32**: 101.
- [14] LIU L, LI H Q, LAZZARETTO A, *et al.* The development history and prospects of biomass-based insulation materials for buildings. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, **69**: 912.
- [15] KUMAR D, ALAM M, ZOU P X W, *et al.* Comparative analysis of building insulation material properties and performance. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2020, **131**: 110.
- [16] WANG D, FENG X M, ZHANG L P, *et al.* Cyclotriphosphazene-bridged periodic mesoporous organosilica-integrated cellulose nanofiber aniso-tropic foam with highly flame-retardant and thermally insulating properties. *Chemical Engineering Journal*, 2019, **375**: 121933.
- [17] CHRISTINE T G, VANESSA P, CLAUDE F, *et al.* Tailoring hybrid layered double hydroxides for the development of innovative applications. *Advanced Functional Materials*, 2017, **28**(27): 1702868.
- [18] GUO Y X, WANG J, LI D Q, *et al.* Micrometer-sized dihydrogenphosphate-intercalated layered double hydroxides: synthesis, selective infrared absorption properties, and applications as agricultural films. *Dalton Trans*, 2018, **47**(9): 3144.
- [19] HUANG F L, TIAN S Q, QI Y, *et al.* Synthesis of FePcS-PMA-LDH cointercalation composite with enhanced visible light photo-fenton catalytic activity for BPA degradation at circumneutral pH. *Materials*, 2020, **13**(8): 1951.
- [20] PENG Y, WANG W, CAO J Z, *et al.* Synthesis of 5-sulfosalicylic acid-intercalated layered double hydroxide and its effects on wood flour/polypropylene composites during accelerated UV weathering. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017, **134**(11): 44597.
- [21] LI L, MA R Z, EBINA Y, *et al.* Positively charged nanosheets derived via total delamination of layered doubled hydroxides. *Chemistry of Materials*, 2005, **17**: 4386.
- [22] ZHANG L L, CHEN K L, HE L. Super-reinforced photothermal stability of cellulose nanofibrils films by armour-type ordered doping Mg-Al layered double hydroxides. *Carbohydrate Polymers*, 2019, **212**: 229.
- [23] ZHANG Z, SONG F F, ZHANG M, *et al.* Cellulose nanopaper with controllable optical haze and high efficiency ultraviolet blocking for flexible optoelectronics. *Cellulose*, 2019, **26**(4): 2201.
- [24] DENG Y, GUAN Q Q, HE L, *et al.* The photothermal stability of CNFs/ZnAl-LDHs composited films: influence of the crystal morphology of ZnAl-LDHs. *Carbohydrate Polymers*, 2021, **263**: 117981.
- [25] KAUL P K, SAMSON J A, SELVAN T G, *et al.* Synergistic effect of LDH in the presence of organophosphate on thermal and flammable properties of an epoxy nanocomposite. *Applied Clay Science*, 2017, **135**: 234.
- [26] CHEN C, TAO L, DU S Q, *et al.* Advanced exfoliation strategies for layered double hydroxides and applications in energy conversion and storage. *Advanced Functional Materials*, 2020, **30**(14): 1909832.
- [27] CHEN X, WAG B Y, HAO Z F, *et al.* Synergistic effect of multifunctional layered double hydroxide based hybrids and modified phosphagen with an active amino group for enhancing the smoke suppression and flame retardancy of epoxy. *ACS Omega*, 2022, **7**(25): 21714.
- [28] ZHANG S, YAN Y X, WANG W J, *et al.* Intercalation of phosphotungstic acid into layered double hydroxides by reconstruction method and its application in intumescent flame retardant poly (lactic acid) composites. *Polymer Degradation and Stability*, 2018, **147**: 142.
- [29] XU Y, HUANG W J, CHEN X Y, *et al.* Self-assembled ZnAl-LDH/ PMo_{12} nano-hybrids as effective catalysts on the degradation of methyl orange under room temperature and ambient pressure. *Applied Catalysis A: General*, 2018, **550**: 206.
- [30] MENG R R, HE X M, CHEN J J, *et al.* Silver and sodium fluorescein co-doped phosphomolybdate microspindle: synthesis and spectroscopic properties. *Journal of Cluster Science*, 2019, **30**: 141.
- [31] LI C, WU S P, CHEN Z W, *et al.* Synthesis of Fe_3O_4 -decorated Mg-Al layered double hydroxides magnetic nanosheets to improve anti-ultraviolet aging and microwave absorption properties used in asphalt materials. *Construction and Building Materials*, 2019, **30**(220): 320.
- [32] LI W, ZHU J N, SHEN N N, *et al.* Assembling $[\text{M}(\text{P}_4\text{Mo}_6)_2]$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{Mn}, \text{Na/Cu}$) dimeric clusters via transition metal/sodium ions into 0D to 3D phosphomolybdates. *CrystEngComm*, 2019, **21**: 971.
- [33] HONG N N, SONG L, WANG B B, *et al.* Co-precipitation synthesis of reduced graphene oxide/NiAl-layered double hydroxide hybrid and its application in flame retarding poly (methyl methacrylate). *Materials Research Bulletin*, 2014, **49**: 657.