

SiO₂纳米多孔材料制备 及其保温隔热特性研究

倪星元¹, 张志华¹, 黄耀东¹, 周斌¹, 沈军¹, 吴广明¹, 沈波²

(1. 同济大学波耳固体物理研究所, 上海 200092; 2. 同济大学功能材料研究所, 上海 200092)

摘要:以正硅酸乙酯为前驱体,采用溶胶-凝胶法制备了 SiO₂ 纳米多孔材料。通过采用先酸后碱二步法催化等多种优化工序,使材料具有多孔纳米结构,气孔率和比表面积增高,孔径和热导率降低,其孔隙率最高可达 95% 以上,孔径约 20 nm,比表面积 1 120 cm²/g,体积密度 0.003 g/cm³,500 时的热导率低于 0.023 W·m⁻¹·K⁻¹,成为保温性能最佳的固态材料。探讨了相关的保温隔热机理,认为低热传导系数硅材料,当具有很高的孔隙率和很低的体积密度时能更有效地阻隔热量的固体传导和气体传导。当孔径小于红外波长时,绝热效果有本质上的突变和提高。进行了纳米多孔材料和硅酸钙及有机硅复合的研究,制备了兼有很好保温性能和机械性能的保温隔热块体和柔性薄膜。

关键词: 纳米材料; SiO₂; 气凝胶; 绝热保温

中图分类号: O484.4

文献标识码: A

文章编号: 1000-6931(2004)S0-0129-04

Preparation and Thermal Properties of Nano Porous SiO₂ Aerogel

NI Xing-yuan¹, ZHANG Zhi-hua¹, HUANG Yao-dong¹, ZHOU Bin¹,
SHEN Jun¹, WU Guang-ming¹, SHEN Bo²

(1. Pohl Institute of Solid State Physics, Tongji University, Shanghai 200092, China;

2. Institute of Functional Materials, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Silica aerogel is a nice thermal insulation material. It has excellent characteristics like nano-structure, high porosity (more than 95%), large surface area (about 1 120 m²/g), low density (0.003 g/cm³) and low thermal conductivity (0.023 W·m⁻¹·K⁻¹). Some new processes were studied to reduce the preparation cost of silica aerogels. Thermal conductivity was measured. The thermal transfer mechanics was analysed, and different kind of insulation materials were compared.

Key words: nano-material; SiO₂; aerogel; thermal insulation

在原子能科学和技术中,高效轻质的保温隔热材料一直是人们所期望的。氧化硅是传统

收稿日期: 2004-04-15; 修回日期: 2004-05-22

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20133040); "863"计划资助项目(2002AA842052); 上海纳米基金资助项目(0352056);

上海市科委中法合作项目(02SL001); 上海市重点学科基金资助项目; 教育部跨世纪优秀人才计划资助项目

作者简介: 倪星元(1952-),男,浙江宁波人,高级工程师,功能材料专业

的保温隔热材料,直到上世纪 80 年代后, SiO_2 气凝胶作为一种有效的保温隔热材料再次引起人们的兴趣,新近的研究表明, SiO_2 气凝胶性能优良,是可供首选的保温隔热材料^[1,2]。它可广泛用于核设施和器件、航空航天器及各种地面、地下、水面、水下的交通工具,建筑设施,工、农业设备等的保温隔热体料。

硅材料本身的热传导系数很低,当具有很高的孔洞率和很低的体积密度时能有效阻隔热量的固体传导和气体传导。特别当孔径小于红外波长时绝热效果将有本质上的突变和提高。 SiO_2 气凝胶的保温隔热效果与材料本身极低的体积密度和内部大量的孔洞有关,其具有高通透性的圆形多分枝纳米孔三维网络结构和极高的孔洞率、极低的密度、极高比表面积、极高孔体积率,体密度在 $0.003 \sim 0.500 \text{ g/cm}^3$ 范围内可调。通过研究可知,采用适当的方法能使 SiO_2 气凝胶保有纳米多孔网络结构,导致极低的固态和气态热传导,在常温下的热导率仅为 $0.023 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,成为最好的固体绝热材料。

本工作采用溶胶-凝胶法制备 SiO_2 纳米多孔材料,并用先酸后碱二步法催化及常压干燥等多种工序进行优化。

1 实验

1.1 溶胶-凝胶(Sol-Gel)法制备 SiO_2 气凝胶

以正硅酸乙酯为前驱体,配以适量乙醇和盐酸,在室温下混合并充分搅拌 30 min 以上。混合液在 60 保持 120 min,使其逐步进行水解和缩聚反应,之后,滴入适量氨水,室温下继续搅拌 30 min 后封好,并移至干燥环境(相对湿度小于 60%),老化 7~10 d。至此完成了 SiO_2 凝胶的制备。

1.2 保温隔热薄膜的制备

保温隔热薄膜制备时,采用柔性薄膜作为整个绝热薄膜材料的骨架。该薄膜材料由铝膜、聚酰亚胺塑料、多孔涂层 3 部分组成(图 1)。多孔涂层涂覆于柔性聚酰亚胺(PI)塑料薄膜上,在聚酰亚胺薄膜的另一面采用热蒸发镀膜(Al)法制备具有高反射性能的金属层。

多孔涂层由 SiO_2 凝胶和有机硅树脂组成。

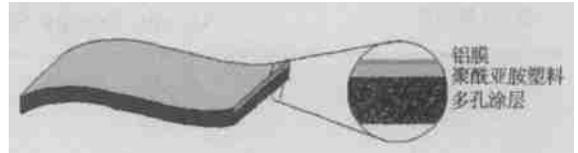


图 1 柔性保温隔热薄膜结构示意图

Fig. 1 Schematic structure of a flexible heat insulation film

凝胶和树脂按比例配伍,经充分搅拌使其完全混合成均匀分散并具有一定粘度的浆料。聚酰亚胺薄膜平整摊开,保持表面清洁,将涂料均匀涂覆于其表面并使其迅速干燥。最后在蒸发镀膜设备中对聚酰亚胺的另一面进行真空镀膜,完成薄膜制备工序。

1.3 保温隔热试验块制备

将硅源与水、乙醇、氢氟酸以室温体积比为 1 (3~15) 0.5 0.05 混合反应,得到湿凝胶。将湿凝胶浸没于表面修饰液中,30 h 后取出,经适当烘干粉碎整理,得到平均粒径为 2~5 mm 的疏水型气凝胶颗粒。将所得疏水 SiO_2 气凝胶颗粒(2~5 mm)与硅酸钙浆料、水泥胶凝剂,经强力搅拌混合并注入膜具,经压制得到气凝胶复合块体。气凝胶体积含量 50%~98% 的块体,压制前气凝胶、硅酸钙、水泥胶凝剂的配比为 10~200 10~50 0.5。

2 结果与讨论

采用溶胶-凝胶(Sol-Gel)法制备的 SiO_2 气凝胶具有海绵状多孔网络结构(图 2),其孔洞和骨架颗粒的尺寸大多在 100 nm 以下(图 3)。关于 SiO_2 气凝胶孔洞和骨架的形成,对导热机制的影响以及与其它结构材料复合,作以下三方面的讨论。

2.1 多孔结构形成条件的影响

起保温隔热主导作用的材料是 SiO_2 气凝胶,纳米多孔结构的获得和控制主要取决于溶胶-凝胶过程中各组分水解和缩聚的反应速率。在制备过程中采用酸碱二步催化法,获得了高气孔率和低体积密度的 SiO_2 气凝胶,图 2 是所制样品的 SEM 照片,经测定其气孔率达到 97% 以上。

所谓二步法,即在制备过程中分别进行酸性和碱性二次催化。在酸性催化条件下,单体

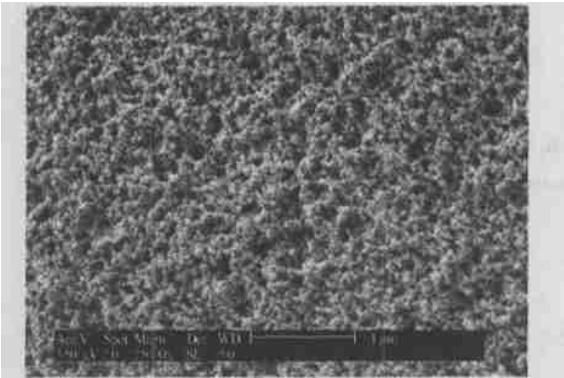


图2 常压干燥制备的 SiO₂气凝胶的 SEM 扫描电镜图像
Fig. 2 SEM photograph of silica aerogel dried at ambient pressure

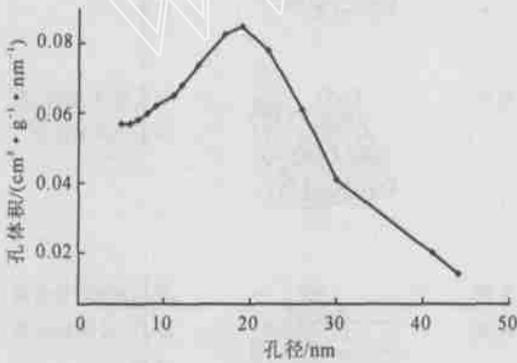


图3 SiO₂气凝胶的孔径分布图
Fig. 3 Pore size distribution of silica aerogel

的慢缩聚反应将形成聚合物状的硅氧键,最终得到弱交联、低密度网络的凝胶。在碱性催化条件下,单体水解后迅速缩聚,生成相对致密的胶质颗粒。用一步法制备的硅气凝胶对应的线密度为 10~50 nm,孔洞尺寸为 1~100 nm;而用二步法制备的硅气凝胶对应的网络线密度约为 4 nm,孔洞尺寸为 1~30 nm。

为避免凝胶过程中结构开裂、孔洞崩塌现象的出现,采用含有 10% TMCS(三甲基氯硅烷)的己烷对凝胶进行表面修饰,替代常规的超临界干燥方法,能得到相同质量的具有纳米多孔结构的 SiO₂气凝胶。这样使 SiO₂气凝胶大规模工业化生产和应用成为可能。

2.2 SiO₂纳米多孔材料保温隔热机理分析

日常接触到的物质的热物性列于表 1。可见,同样以 SiO₂为基质的气凝胶与沙子的热学

性质相差很大,可以肯定这与材料结构有关。SiO₂气凝胶所具有的这种保温隔热效果取决于材料本身极低的体积密度和内部大量的纳米孔洞。

表 1 几种典型材料的热物性

Table 1 Thermal properties of some typical materials

| 介质 | $\rho / (\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$ | $\lambda / (\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$ | t / s |
|-----|--|--|----------------|
| 空气 | 1.2 | 0.026 | 138 |
| 水 | 998.2 | 0.599 | 4 |
| 乙醇 | 780 | 0.169 | 7.7 |
| 沙子 | 1 600 | 0.320 | 24.5 |
| 气凝胶 | 5~200 | 0.013 | 274 |

热学性质最基本的参数——导热系数主要由固态热传导 λ_s 、气态热传导 λ_g 和辐射热传导 λ_r 组成,即

$$\lambda = \lambda_s + \lambda_g + \lambda_r$$

绝热材料的导热系数除本身的性质外还受材料的体积密度、内部缺陷、孔洞尺寸、孔洞形状和相互间的连通情况的影响。SiO₂本身是一种很好的保温隔热材料,具有较低的固体传导系数和辐射传导系数。当形成纳米多孔结构后不仅对固体和辐射两部分的传导系数发生明显的改善作用,重要的是会对气体传导发生本质上的作用。

纳米多孔 SiO₂气凝胶材料以极低的体积密度和内部大量的纳米孔洞对传导、对流和辐射这 3 种基本的传热方式形成有效的抑制。极低的密度,能大幅度降低固态热导率;在维持多孔结构的同时,使孔洞的尺寸尽可能小,当直径小于常温下空气的平均自由程 70 nm 时,气体分子的热运动受到限制,因而可忽略气体对流热传导;在高温状态下,辐射将成为主要传热方式,可对 SiO₂气凝胶掺入 TiO₂等杂质作为红外遮光剂以降低辐射热传导^[3,4]。表 2 所作的对照较为清晰地说明了上述的分析。

2.3 反射层和隔热膜

金属薄膜具有很好的热反射功能。金属的热反射率 R 与材料的折射率 n 有关,金属的折射率是一复数 $n - ik$ 。光线在空气中垂直入射时,其反射率为:

$$R = (1 - n)^2 + k^2 / (1 + n)^2 + k^2$$

常用的金属反射薄膜材料有铝、银和金等^[5]。本工作所采用金属铝,其反射率可达

91.6%以上。随铝膜厚度的增加红外辐射也增加,吸收减少(表3)。但铝膜过厚会增加固体热传导,因此,可控制铝膜厚度在200 nm以内。

表2 一般的多孔隔热材料和气凝胶的传热形态对比

Table 2 Comparison of the thermal transport between normal porous insulations and aerogels

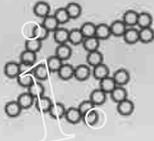
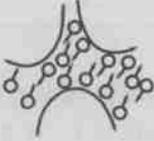
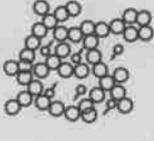
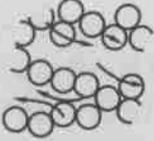
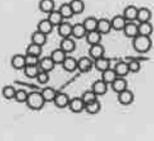
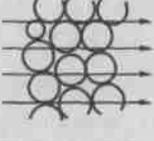
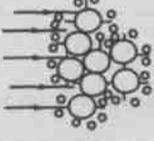
| 传热形态 | 粗大粒子的结合体 | 纳米颗粒的结合体 |
|----------|--|---|
| 固态热传导 |  由于粒子的面积大,故传导的热量亦多 |  固体接触部分较小,传导的热量亦少 |
| 气体分子的热运动 |  即使在静止空气中,气体分子间的相互碰撞也引起热量流动 |  孔隙线度~气体分子平均自由程,气体分子间碰撞传热极少 |
| 气体对流 |  较大的多孔结构易引起对流 |  气孔极为致密,难引起气体的流动 |
| 辐射传热 |  对红外呈透明状,热辐射容易穿透 |  添加高效红外吸附剂后,可隔断辐射传热 |

表3 铝膜红外反射率、透射率、吸收率和厚度的关系

Table 3 Relationship between thickness of Al film and optic properties

| 厚度/nm | 反射率/% | 透射率/% | 吸收率/% |
|-------|--------|--------|-------|
| 33 | 96.492 | 0.092 | 3.416 |
| 53 | 97.307 | 97.307 | 2.677 |
| 80 | 97.487 | 0.003 | 2.510 |
| 100 | 97.500 | 0.001 | 2.499 |

保温隔热膜本身由保温隔热的间隔物、薄膜的骨架和热反射层等若干不同的材料或膜层组成。本工作设计的为多层隔热保温体系,即 SiO₂/PI/Al 多层膜。决定绝热效果的关键是间隔物和反射层材料的选取。由于 SiO₂ 气凝胶有极高的气孔率,众多的气孔能有效阻止热量对流和固体传导,因此成为首选的间隔物材

料。反射层的设置一般有两类,一是由金属箔构成,多用于高温场合。本工作在骨架材料上镀铝膜,热反射效果好,便于加工生产。骨架材料采用聚酰亚胺,其本身是一种很好的柔性隔热材料,其耐温范围为 -269 ~ 400,在此温度范围内能很好地起到保温隔热和薄膜整体的骨架作用。

3 结束语

用溶胶-凝胶法制备的纳米多孔 SiO₂ 气凝胶,经先酸后碱二步法催化能有效提高材料的孔洞率和降低体积密度,它适合于作保温隔热的主体材料。纳米多孔 SiO₂ 气凝胶能与传统的轻质硅酸钙复合成优良的保温隔热材料。具有很好耐温性能的聚酰亚胺柔性塑料上经镀膜反射层后与 SiO₂ 气凝胶复合组成了保温隔热

(下转第 142 页,Continued on p. 142)

- change Resin Using New Cementitious Material (1), Swelling Pressure of Ion Exchange Resin[J]. J Nucl Sci Technol, 1992, 22(9): 883 ~ 889.
- [2] Natsuda M, Nishi T. Solidification of Ion Exchange Resin Using New Cementitious Material (2), Swelling Pressure of Ion Exchange Resin[J]. Nucl Sci Technol, 1992, 29(11): 1 093 ~ 1 099.
- [3] Nishi T. Advanced Solidification System Using High Performance Cement [A]. Proceedings of the Fifth International Conference on Radioactive Waste Management and Environmental Remediation[C]. New York: IAME, 1995. 1 095 ~ 1 098.
- [4] Lung-Kwang P. Optimization for Solidification of Low-level-radioactive Resin Using Taguchi Analysis [J]. Waste Management, 2001, 21: 767 ~ 772.
- [5] Bagosi S, Csetenyi L. Immobilization of Caesium loaded Ion Exchange Resins in Zeolite-cement Blends[J]. Cement and Research, 1999, 29: 479 ~ 485.
- [6] 周耀中. 放射性废离子交换树脂的水泥固化技术研究与应用[D]. 北京: 清华大学, 2003.
- [7] Zhou Yaozhong, Yun Guichun, Ye Yucai. Solidification of Spent Ion Exchange Resin Using ASC Cement[J]. Tsinghua Science and Technology, 2002, 7(6): 636 ~ 640.
- [8] 周耀中, 叶裕才, 云桂春, 等. 特种水泥固化放射性废离子交换树脂的初步研究[J]. 辐射防护, 2002, 22(4): 225 ~ 230.
- [9] GB7023-86, 放射性废物固化体长期浸出试验[S].

(上接第 132 页, From p. 132)

薄膜, 是一种很好的柔性绝热复合材料, 保温隔热效果十分明显。

参考文献:

- [1] 王 珏. 轻质纳米多孔材料——气凝胶 [J]. 材料导报, 1993, (2): 84 ~ 86.
- [2] Kocon L, Despetis F. Ultralow Density Silica Aerogels by Alcohol Supercritical Drying [J]. J Non-Cryst Solids, 1998, 225: 96 ~ 100.
- [3] Schmidt M, Schwertfeger F. Applications for Silica Aerogel Products [J]. J Non-Cryst Solids, 1998, 225: 364 ~ 368.
- [4] 邓忠生, 张会林. 掺杂 SiO₂ 气凝胶结构及其热学特性研究 [J]. 航空材料学报, 1999, 19(4): 38 ~ 43.
- [5] 师昌绪. 材料大辞典 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1994. 321 ~ 322.