

掺杂 SiO₂ 气凝胶结构及其热学特性研究

邓忠生 张会林 魏建东 王珏 沈军 周斌 陈玲燕

(同济大学波耳固体物理研究所, 上海 200092)

摘要: 以正硅酸四乙酯为硅源, 钛白粉为红外遮光剂, 通过溶胶-凝胶及超临界干燥过程制备了钛白粉掺杂 SiO₂ 气凝胶。用透射电镜、扫描电镜以及孔径分布仪对其结构进行了表征, 并用动态热线法对其热学特性进行了测试。结果表明: 钛白粉能较均匀地分散在 SiO₂ 气凝胶中; 掺杂 SiO₂ 气凝胶的孔洞大小分布在 5 ~ 70nm, 峰值在 20nm 附近, 组成 SiO₂ 网络的胶体颗粒为 5 ~ 10nm; 随着钛白粉掺杂量的增加, 掺杂 SiO₂ 气凝胶的孔径分布峰高变矮, 同时出现孔径为几纳米的微孔; 热学测试结果显示钛白粉掺杂量为 20wt% 的 SiO₂ 气凝胶在常压、831K 时的热导率为 0.035W m⁻¹K⁻¹。

关键词: SiO₂ 气凝胶; 掺杂; 溶胶-凝胶; 超临界干燥; 热导率

中图分类号: O552.5

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(1999)04-0038-06

SiO₂ 气凝胶是一种新型轻质纳米多孔保温材料^[1], 其纤细的纳米多孔网络结构有效地抑制了固态热传导以及气态热传导, 是目前所知固态材料中热导率最低的一种^[2]。由于它具有密度低(可低达 3kgm⁻³)^[3]、热导率低(常温常压下可达 0.015 W m⁻¹K⁻¹)^[4]、不可燃等特点使之在航空航天方面有不可比拟的优势。美国国家航空航天管理局(NASA)已多次使用该材料用于各种太空科学实验。但由于纯 SiO₂ 气凝胶对于波段为 3 ~ 8μm 的红外线是透过的, 致使纯 SiO₂ 气凝胶在高温条件下热导率急剧上升, 从而限制了纯 SiO₂ 气凝胶在高温条件下的应用。为了提高 SiO₂ 气凝胶的隔热性能, Lee D 等报道了使用碳黑作为红外阻隔剂对 SiO₂ 气凝胶进行掺杂, 掺杂后 SiO₂ 气凝胶对辐射热传导起到有效的阻隔作用^[2]。但由于碳黑不耐高温, 因此碳黑掺杂的 SiO₂ 气凝胶的使用温度不能超过 300^[2]。Wang J 等报道了使用钛白粉作为红外阻隔剂对 SiO₂ 气凝胶进行掺杂, 掺杂后 SiO₂ 气凝胶在 800K 时热导率为 0.038 W m⁻¹K⁻¹^[5]。但上述报道均以正硅酸甲酯(TMOS)为硅源, 以甲醇为超临界干燥介质, 由于甲醇有毒且正硅酸甲酯国内不生产, 因此, 研究用国产硅源正硅酸乙酯(TEOS)、以乙醇为超临界干燥介质制备掺杂 SiO₂ 气凝胶并对其结构及热学特性进行研究具有重要的现实意义。

收稿日期: 1999-08-02

基金项目: 国家自然科学基金(59802007)、863 基金(863-416-3-9)、启明星后基金(98QM E1406)资助项目

作者简介: 邓忠生(1971-), 男, 讲师, 在职博士生

本文以正硅酸乙酯 (TEOS) 为硅源, 以乙醇为超临界干燥介质制备了钛白粉掺杂 SiO₂ 气凝胶, 用透射电镜(TEM)、扫描电镜(SEM)、孔径分布测试仪对其结构进行了表征, 并用动态热线法^[6] 对其热学性能进行了研究。

1 实验方法

1.1 样品制备

将 TEOS、乙醇、水、HF 以一定的体积比混合, 添加一定量的钛白粉(金红石型)后用超声波处理 10min, 使钛白粉均匀分散在混合液中, 然后将混合液倒入到一圆柱形塑料容器中, 密封后置于室温下使其成凝胶, 凝胶在 70 °C 老化数日后即可进行超临界干燥。以乙醇(临界点为 243.1 °C, 62.96bar, 0.276g/cm³) 为超临界干燥介质, 先将掺杂 SiO₂ 凝胶放入到高压釜中, 加入适量乙醇, 拧紧高压釜, 升温到乙醇的超临界点后缓慢放气, 放完气后自然降温至室温, 开启高压釜即可得完整无裂纹的掺杂 SiO₂ 气凝胶块体。

1.2 结构表征及热学性能测试

用 ASAP2010 型孔径分布测试仪测试掺杂 SiO₂ 气凝胶的孔径分布、孔体积及比表面积。用高分辨率透射电镜(JEM-200CX) 以及扫描电子显微镜(Cambridge S360) 观察掺杂 SiO₂ 气凝胶的网络结构。用动态热线测试系统测量 SiO₂ 气凝胶的热学性能。

2 实验结果与讨论

2.1 掺杂 SiO₂ 气凝胶的结构

图 1 为未掺杂 SiO₂ 气凝胶的透射电镜照片。可见以 TEOS 为硅源, 用溶胶-凝胶法所制备的 SiO₂ 气凝胶的孔洞大小在 5~30nm 之间, 孔径分布较广, 组成网络的胶体颗粒为 5~10nm。图 2 为钛白粉掺杂 SiO₂ 气凝胶的扫描电镜照片。照片显示钛白粉能以多种形式分散在 SiO₂ 气凝胶中, 其中照片(a) 表明钛白粉团聚小且较均匀分散在 SiO₂ 气凝胶中; 照片(b) 表明钛白粉略有团聚分散在 SiO₂ 气凝胶中, 同时还显示出钛白粉掺杂 SiO₂ 气凝胶中还存有微米级裂纹, 有的裂纹中还嵌有钛白粉; 照片(c) 表明钛白粉团聚严重, 未能在 SiO₂ 气凝胶中均匀分散, 在实验中应尽量注意避免该种情况发生。



图 1 SiO₂ 气凝胶的 TEM 照片

Fig. 1 TEM photograph of silica aerogel

图 3 为钛白粉掺杂前后 SiO₂ 气凝胶的孔径分布图。由图可见掺杂 SiO₂ 气凝胶的孔洞大小分布在 5~70nm, 峰值在 20nm 附近, 随着钛白粉掺杂量的增加, 其孔径分布变宽, 峰高变矮, 同时还出现几纳米的微孔。表 1 显示了掺杂 SiO₂ 气凝胶的孔结构数据。由表 1 可知 SiO₂ 气凝胶的比表面积、孔体积均随钛白粉掺杂量的增加而减小。

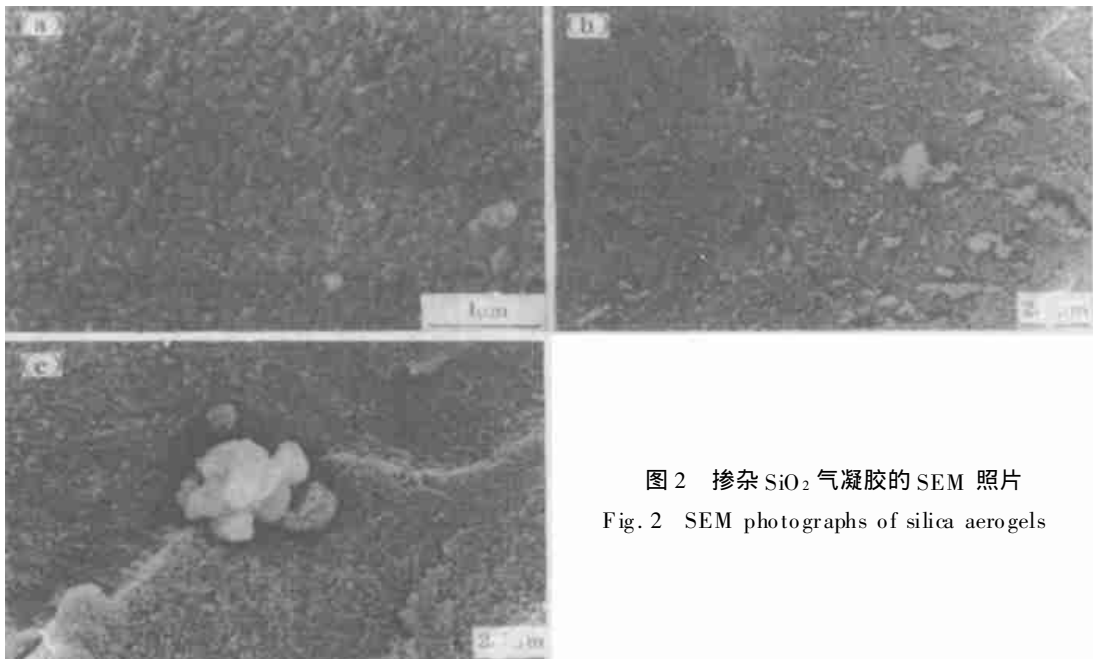
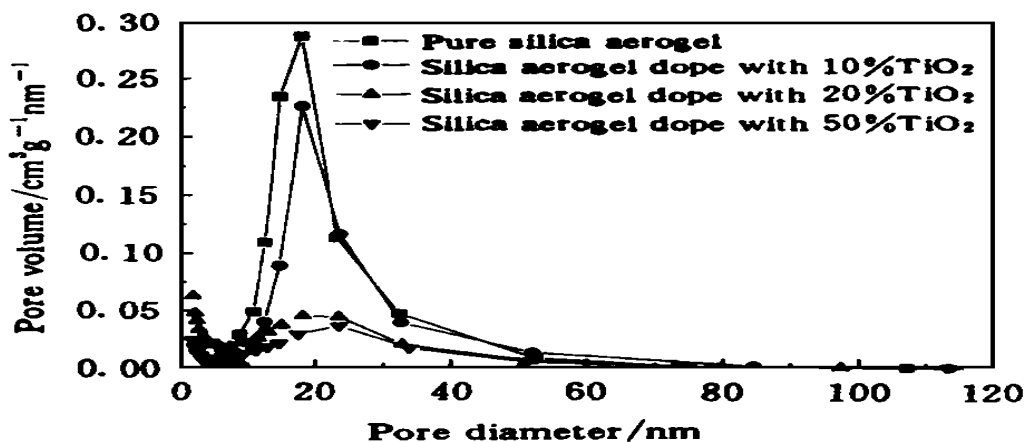
图2 掺杂 SiO₂ 气凝胶的 SEM 照片

Fig. 2 SEM photographs of silica aerogels

图3 钛白粉掺杂 SiO₂ 气凝胶的孔径分布Fig. 3 Pore size distribution of TiO₂ doped silica aerogels表1 钛白粉掺杂前后 SiO₂ 气凝胶的孔结构特性Table 1 The pore structure properties of the TiO₂ doped and undoped silica aerogels

Sample	Specific surface area (BET)/m ² g ⁻¹	Pore volume (BJH)/cm ³ g ⁻¹	Average pore diameter (BJH)/nm
Silica aerogel (1 [#])	618.2	4.03	19.7
1 [#] + 10wt% TiO ₂	587.7	3.31	22.5
1 [#] + 20wt% TiO ₂	415.0	1.41	14.1
1 [#] + 50wt% TiO ₂	228.7	1.02	17.7

2.2 SiO₂ 气凝胶的热学测试

图4为掺杂前后 SiO₂ 气凝胶的热导率在室温下随空气气压的变化图。由图可知掺杂 SiO₂ 气凝胶的热导率随着空气气压降低而减小;在相同条件下,纯 SiO₂ 气凝胶的热导率最低(在常温常压下为 $0.0125 \text{ w m}^{-1} \text{ K}^{-1}$),随着掺杂量的增加,热导率也增加。由于气凝胶的总热导率 λ 由固态热传导 λ_s 、气态热传导 λ_g 以及辐射热传导 λ_r 三部分组成,即 $\lambda = \lambda_s + \lambda_g + \lambda_r$,随着掺杂 SiO₂ 气凝胶中钛白粉掺杂量的增加,固态热传导 λ_s 也增加;由于常温下辐射热传导 λ_r 较小,虽然 λ_r 随钛白粉掺杂量的增加略有降低,但降低的量小于 λ_s ,故掺杂 SiO₂ 气凝胶热导率随着钛白粉掺杂量的增加而增加。

图4还显示掺杂前后 SiO₂ 气凝胶热导率在气压为 10mbar 以及 100mbar 附近出现两个拐点,即 SiO₂ 气凝胶的热导率在气压为 10mbar 以下随气压降低而急剧降低,在气压为 100mbar 以上随气压升高而急剧升高,当气压在 10mbar 和 100mbar 之间时, SiO₂ 气凝胶的热导率变化较平缓。当气压接近于零时,气态热传导 λ_g 趋向于零,此时热导率为固态热传导与辐射热传导之和,即 $\lambda_{vac} = \lambda_s + \lambda_r$,由于单个样品在特定温度下的固态热传导 λ_s 以及辐射热传导 λ_r 是一定的,故掺杂 SiO₂ 气凝胶的气态热传导 λ_g 为总热导率与真空条件下的热导率之差,即: $\lambda_g = \lambda - \lambda_{vac}$,因此,图4也显示了气态热传导与气压的变化关系。由于空气在常压下的平均自由程约为 70nm,与掺杂 SiO₂ 气凝胶孔径分布中的大孔尺寸相当,故掺杂 SiO₂ 气凝胶气态热传导随气压的降低而急剧降低并在气压为 100mbar 附近出现拐点;通常情况下当气压小于 10mbar 时其气态热传导即可忽略^[5],但图4显示当气压小于 10mbar 时掺杂 SiO₂ 气凝胶气态热传导随气压的降低而急剧降低,理论计算表明在 10mbar 附近出现拐点对应的孔洞尺寸在微米级,这说明掺杂 SiO₂ 气凝胶中还存有微米级大孔,这在图2中得到证实。

图5为掺杂前后 SiO₂ 气凝胶的热导率在常压下随温度的变化图。由图可知掺杂 SiO₂ 气凝胶的热导率随温度升高而呈指数上升,其中未掺杂的 SiO₂ 气凝胶的热导率随温度变化最快,在室温下其热导率最低($0.0125 \text{ w m}^{-1} \text{ K}^{-1}$),在 870K 下其热导率最高($0.0477 \text{ w m}^{-1} \text{ K}^{-1}$);图5还显示钛白粉掺杂量也并非越多越好,当掺杂量在 20% (重量百分比) 时掺杂 SiO₂ 气凝胶的热导率随温度升高而变化较为平缓,在 831 K 下其热导率仅为 $0.035 \text{ w m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 。

3 结论

以正硅酸四乙酯为硅源,钛白粉为红外遮光剂,通过溶胶-凝胶及超临界干燥过程制备了钛白粉掺杂 SiO₂ 气凝胶。扫描电镜、透射电镜及孔径分布测试结果表明:钛白粉能较均匀地分散在 SiO₂ 气凝胶中;掺杂 SiO₂ 气凝胶的孔洞大小分布在 5~70nm,峰值在 20nm 附近,组成 SiO₂ 网络的胶体颗粒为 5~10nm;随着钛白粉掺杂量的增加,掺杂 SiO₂ 气凝胶的孔径分布峰高变矮,同时出现孔径为几纳米的微孔;热学测试结果显示钛白粉掺杂量为 20% (重量比) 的 SiO₂ 气凝胶在常压、831K 时的热导率为 $0.035 \text{ w m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 。

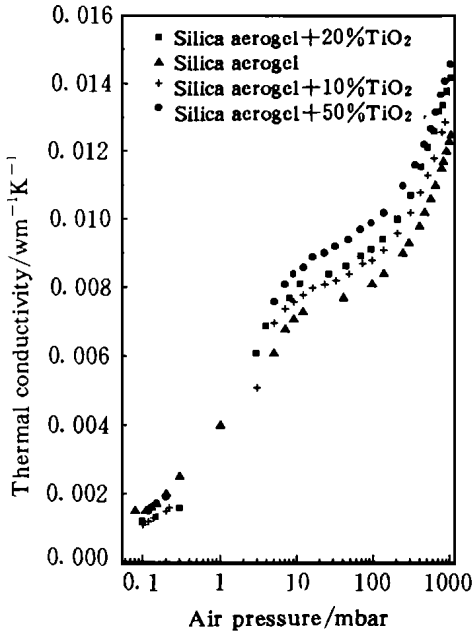


图4 掺杂前后 SiO₂ 气凝胶的热导率随气压的变化图

Fig. 4 Variation of the thermal conductivity of the doped SiO₂ aerogel with air pressure at 300K

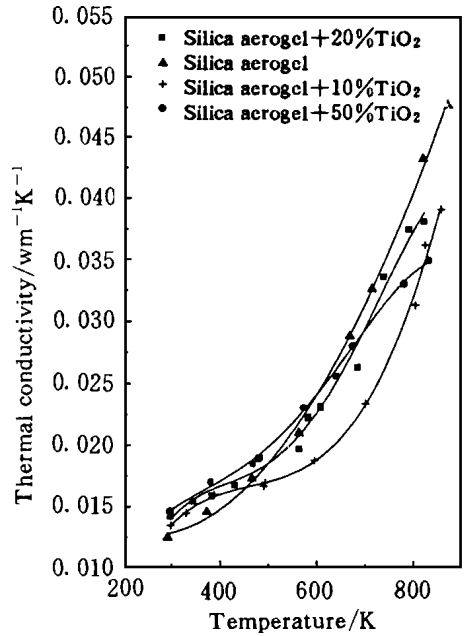


图5 掺杂前后 SiO₂ 气凝胶的热导率随温度的变化图

Fig. 5 Variation of the thermal conductivity of the doped SiO₂ aerogel with temperature at 1 atm

参考文献:

- [1] WANG J, SHEN J, ZHOU B, et al. Cluster structure of silica aerogel investigated by laser ablation. *Nano Structured Materials*, 1998, 10(6): 909~916.
- [2] LEE D, STEVENS P C, ZENG S Q, et al. Thermal characterization of carbon- π -opacified silica aerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1995, 186: 285~290
- [3] KOCON L, DESPETIS F, PHALIPPOU J. Ultralow density silica aerogels by alcohol supercritical drying. *Journal of Non-Crystal Solids*, 1998, 225: 96~101
- [4] DENG Z S, WANG J, WU A M, et al. High strength SiO₂ aerogel insulation. *Journal of Non-Crystal Solids*, 1998, 225: 101~104
- [5] WANG J, KUHN J, LU X. Monolithic silica aerogel insulation doped with TiO₂ powder and ceramic fibers. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1995, 186: 296~300
- [6] 王珏, 吴卫东, 沈军等. 热导率的动态热线法测量系统. *物理*, 1995, 24(1): 47~51

Structure and thermal properties of doped SiO₂ aerogels

DENG Zhong-sheng ZHANG Hui-in WEI Jian-dong
WANG Jue SHEN Jun ZHOU Bin CHEN Ling-yan

(Pohl Institute of Solid State Physics, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Nanoporous TiO₂ doped SiO₂ aerogel insulation were prepared via sol-gel process using tetraethoxysilane (TEOS) as the precursor and followed by ethanol supercritical drying. TEM, SEM and pore size distribution techniques were used to characterize the morphology and pore structure of the doped silica aerogels. The thermal conductivity measurement of the silica aerogels was determined using the transient hot wire technique. The results show that TiO₂ powders can be scattered homogeneously in the silica aerogels; the pore size of the TiO₂ doped silica aerogels is 5~70 nm, the average pore size (BJH) is about 20 nm and the size of the silica particles is 5~10 nm; the peak of the pore size distribution of the TiO₂ doped silica aerogels shortened with the increase of the TiO₂ powders while some pores less than several nm emerged and the thermal conductivity of the TiO₂(20wt%) doped silica aerogel is 0.035 W m⁻¹ K⁻¹ at 831K and 1 atm.

Key words: SiO₂ aerogel; doped; sol-gel; super critical drying; thermal conductivity