

文章编号: 1000-2278(2004)02-0075-06

硬硅钙石— SiO_2 复合纳米孔超级绝热材料

曾令可 曹建新 王 慧 刘平安

(华南理工大学材料学院, 广州: 510640)

摘 要

纳米孔超级绝热材料的概念起源于20世纪90年代初期, 但纳米孔超级绝热材料的研制却是近年来提出的新课题。随着纳米材料的研究在国内外的蓬勃开展, 纳米孔超级绝热材料的研究也不断向实用化和工程化发展。本文综述了纳米孔超级绝热材料的研究现状、主要研究成果和应用前景。介绍了纳米孔超级绝热材料的概念、绝热原理及制备方法, 提出了硬硅钙石— SiO_2 气凝胶复合纳米孔超级绝热材料研制的初步设想。

关键词: 纳米材料, 超级绝热材料, 纳米孔, SiO_2 气凝胶, 硬硅钙石

中图分类号: TQ174.6 文献标识码: A

THE NANOPOROUS SUPER THERMAL INSULATION MATERIAL COMPOUNDED WITH XONOTLITE— SiO_2 —AEROGEL

Zeng Lingke Cao Jianxin Wang Hui Liu Pingan

(College of materials, South China University of Technology, Guangzhou: 510640)

Abstract

The concept of super thermal insulation material originates from early the nineties of the 20th century. Preparation and investigation of nanoporous super thermal insulation material is a new subject in recent years. Along with study on nanomaterial more and more at home and abroad, the study on nanoporous super thermal insulation material is unceasingly developing toward practicability and engineering. The status of research, major achievements and further developing in the research of nanoporous super thermal insulation material were reviewed. The concept, mechanism and formation about nanoporous super thermal insulation material were introduced. A tentative idea of preparation and investigation of nanoporous super thermal insulation material compounded with Xonotlite— SiO_2 —Aerogel was given.

Keywords nanomaterial, super thermal insulation material, nanoporous, SiO_2 —Aerogel, Xonotlite

1 前 言

超级绝热材料起源于20世纪90年代初期。美国学者 Hunt, A. J. 等在1992年国际材料工程大会上首先

提出了超级绝热材料(Supper insulator)的概念。此后很多学者陆续使用了超级绝热材料或“高性能绝热材料(high performance insulating material)”的概念。通常, 超级绝热材料是指: 预定使用条件下, 导热系数低于“无对流空气”导热系数后绝热材料, 而“纳米孔超级绝

热材料”的概念在我国的提出只是近些年的事情。华南理工大学、北京科技大学、同济大学波耳固体物理研究所在该领域开展了较深入的研究工作。

2 纳米孔超级绝热材料的特征

纳米孔超级绝热材料应同时具备以下特征:

(1) 材料内几乎所有的孔隙都应在 100nm 以上, 且 80% 以上的气孔尺寸都应小于 50nm。在绝热材料中, 气孔尺寸是决定材料绝热性能的最主要因素, 只有绝大部分气孔尺寸小于 100nm 时, 绝热材料才算进入了纳米材料的范畴, 才能够有性能上的纳米效应。由于空气中的主要成分氮气和氧气分子的自由程都在 70nm 左右, 只有在大部分气孔尺寸都小于 50nm 时, 材料内部才能基本消除对流, 使对流传热大幅度降低。

(2) 材料应具有很低的体积密度。

(3) 材料在常温和特定的使用温度下都应该有比“无对流空气”更低的导热系数。

此外, 对于大多数绝热材料还要求具有良好的耐高温性能。

3 纳米孔超级绝热材料的绝热原理

纳米孔超级绝热材料的绝热原理仍然是基于热流在多孔材料中传导的三种基本方式, 即对流传热、辐射传热和导热。

对于绝热材料而言, 热传递主要是由固体材料的热传导、气体分子的热传导、气体分子的对流传热和红外辐射传热等四个部分构成。因此要实现超级绝热材料所要求达到的保温隔热目的, 一是要使材料在保证足够的机械强度的同时, 其体积密度要极端的小; 二是要将气体分子的相互碰撞和对流的能力减弱到极限; 三是要通过近于无穷多的界面和对材料进行改性使热辐射经反射、散射和吸收而降到最低。许多研究结果表明, 当材料中的气孔直径小于 50nm 时, 气孔内的空气分子失去了自由流动的能力, 只能直接与气孔壁发生弹性碰撞而保留自身的速度与能量, 这时材料处于近似真空状态, 即产生“零对流效应”; 由于材料内的气孔均为纳米级气孔, 再加上材料本身极低的体积密度, 使材料内部气孔壁数目趋于“无穷多”, 对于每一个气孔壁来说都具有遮热板的作用, 因而产生近于“无穷多遮热板”的效应, 从而使辐射传热下降到近乎最低极

限; 由于近于无穷多纳米孔的存在, 热流在固体中传递时就只能沿着气孔壁传递, 近于无穷多的气孔壁构成了近于“无穷长路径”效应, 使得固体热传导的能力下降到接近最低极限。基于以上特征, 再加上在热辐射吸收方面对材料进行进一步改性, 可以使材料不论是在高温或常温均有低于静止空气的导热系数。

4 SiO_2 气凝胶

迄今为止, 国内外所报导的纳米孔超级绝热材料均是以 SiO_2 气凝胶作为纳米孔的载体。

SiO_2 气凝胶是一种轻质纳米非晶态多孔材料, 其密度可根据需要控制在 $3-500\text{kg/m}^3$, 孔洞率可高达 99% 以上, 孔洞尺寸范围为 1—100nm, 折射率 1.02—1.06, 而且对红外和可见光的湮灭系数之比达 100 以上。 SiO_2 气凝胶纤细的纳米多孔网络使其具有优异的保温隔热性能, 它作为一个轻质保温隔热材料在航空航天、化工、冶金、节能建筑等领域具有广泛的应用前景。

SiO_2 气凝胶的制备通常包括溶胶—凝胶过程和超临界干燥两个步骤。目前普遍采用正硅酸乙酯 (TEOS) 或正硅酸甲酯 (TMOS) 作为制备 SiO_2 气凝胶的主要原料, 使之与水、甲醇或乙醇及适当的催化剂 (盐酸或氨水) 发生水解反应, 有机硅的烷基被逐步水解成羟基, 进而发生缩聚反应得到醇凝胶。

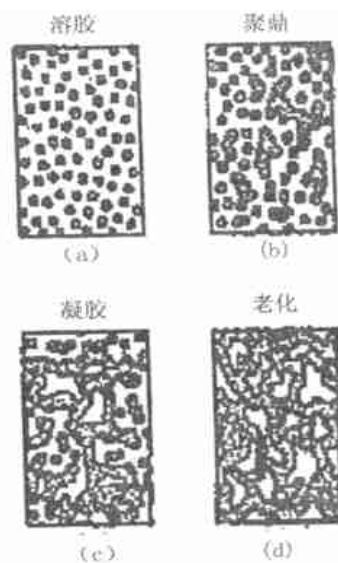
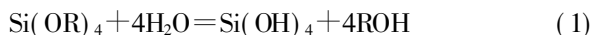


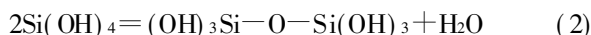
图 1 凝胶生成过程示意图

Fig. 1 Process of Sol-gel

溶胶—凝胶过程(见图1)可简要概述如下:正硅酸盐乙酯(TEOS)或正硅酸甲酯(TMOS)与水、甲醇或乙醇及适当的催化剂(盐酸或氨水)混合后即发生水解反应,有机硅的烷基被逐步水解成羟基,即发生:



这里R代表烷基团(CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 ...)。羟基形成后即能发生脱水缩聚反应:



生成以硅氧键($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$)为主体的聚合物。水解、缩聚反应不断发生,溶液内逐渐形成许多硅酸盐单体及硅氧键结合组成的氧化硅胶体小颗粒(图1(a)),这些胶体小颗粒表面具有许多自由羟基或烷氧基。随着水解、缩聚反应的进一步发生,体系不断发生硅酸盐单体间的相互连接或与胶体小颗粒的连生,以及胶体颗粒之间相互连接反应,使得胶体颗粒逐渐长大并相互聚集,形成一个个尺度为纳米量级的团簇(图1(b))。团簇之间再进一步相连,最终形成贯通整个体系的网络结构(图1(c)),此时溶液不能流动,处于凝胶态,凝胶即告形成。凝胶形成时间首先由水解和缩聚反应速率决定,而这两者依赖于催化剂和温度。其次,反应配比(有机硅、水、醇的配比)也影响凝胶形成时间,同时还决定最终制成的气凝胶的宏观密度。凝胶形成后并不等于溶胶—凝胶过程已经完全结束,所有导致凝胶形成的缩聚反应(反应式(2))还将继续进行,发生凝胶体老化过程,即让溶液中游离的硅酸单体、胶体颗粒、团簇等继续连接到凝胶网络上,网络表面的自由羟基之间继续缩聚,形成新的硅氧键,网络结构逐步趋于稳定(图1(d))。这种由氧化硅胶体颗粒组成的网络结构即是氧化硅气凝胶的前身。在纳米量级网络结构中,充满了以醇为主的溶液,在凝胶形成过程中醇是不参加反应的,它的加入是为了改变有机硅与水的互溶性及调节网络的疏密,从而最终调节气凝胶的宏观密度。溶胶—凝胶过程是氧化硅气凝胶纳米多孔结构形成的基础。

凝胶,连同充满其孔洞及周围的溶剂(包括醇类,少量水和催化剂)称为醇凝胶,要得到气凝胶,必须设法将凝胶网络孔洞中的溶剂及反应残留物等去除掉。由于孔洞尺度为纳米量级,要去除这些液态物质而不破坏纳米结构是极其困难的,因此选用合适的干燥工艺十分关键。

由于凝胶孔洞中的液体在气液相交界面上的表面张力会使凝胶体的纳米孔隙产生强烈的毛细管收缩作用,强大的毛细作用力导致凝胶体的纳米量级的孔隙

趋向于消失,因此,传统的干燥方法,即在室温或适当加热条件下让溶剂自然挥发或通过减压使其挥发,都会使凝胶的体积逐步收缩、开裂,纳米孔结构被破坏,体积密度迅速增大,最后碎成许多小块,而不能得到可作为纳米孔超级绝热材料的气凝胶。

为了避免这种毛细作用对凝胶体纳米结构的破坏,可以采用冷冻干燥工艺对凝胶进行干燥处理。但是由于液体在冷冻固化过程中发生相变时,通常都伴有晶化和体积变化的趋向,以致凝胶中的网络结构难免会遭破坏,采用这种方式干燥得到的块状气凝胶材料,有开裂出现,且最高孔洞率只有80%左右。有人从强化凝胶老化过程以增加凝胶网络机械强度,并减慢干燥速度着手,对凝胶进行干燥处理,但结果不理想。目前制造超轻质($\leq 100\text{kg/m}^3$)的大块无裂纹的气凝胶均采用超临界干燥的方法,所获得的气凝胶能基本上保持凝胶态原有的固态网络结构不变,孔洞率可达到99.8%以上。

超临界干燥工艺首先由美国的S.S.Kistler于1932年提出。到本世纪七、八十年代,随着纳米多孔材料在众多领域的应用,该工艺逐步得到完善。超临界干燥工艺是利用液体的超临界现象,即在临界点以上,气液相界面消失,来避免液体的表面张力对凝胶体纳米结构的破坏。由于一般溶剂的临界点压强、温度均很高,所以超临界干燥必须选用合适的溶剂作为干燥介质,且必须注意选择合适的超临界温度和压力以及适当的干燥速率才能得到高品质的气凝胶。目前用得较普遍的是甲醇($T_c = 240.5^\circ\text{C}$, $P_c = 7.99\text{MPa}$)、乙醇(243.4°C , $P_c = 6.38\text{MPa}$)和液态二氧化碳($T_c = 31.06^\circ\text{C}$, $P_c = 7.39\text{MPa}$)。在进行超临界干燥时必须要有足够多的干燥介质来维持整个干燥过程的超临界条件,否则凝胶仍会有收缩和开裂出现。

不同的干燥介质有不同的特点。一般说来,用醇类(如甲醇)作为干燥介质,能使凝胶网络表面发生某种酯化作用,得到的气凝胶表面具有憎水性,因此在空气中不易吸收水分而破坏其纳米结构,非常稳定,能长期存放而无变化。但醇类的临界点温度、压强一般较高,醇类又易燃,甲醇还具有毒性,因此用醇类作为干燥介质具有一定的危险性。另外,用醇类作为干燥介质,在超临界干燥过程中,会对凝胶网络产生一定的影响,尤其是在有水和碱性催化剂存在的情况下,影响更大。这种影响的机理与凝胶的老化过程机理一样,也可认为是超临界干燥过程中的高温高压加剧了凝胶网络的老化,使凝胶网络变粗,刚度变大,颗粒尺寸分布

变窄,比表面积减小。这对某些气凝胶的制备不利。

使用液态二氧化碳作为干燥介质比较可靠,它的临界点温度接近室温,且无毒、不可燃,但在干燥前有一个比较费时的溶剂替换过程。二氧化碳超临界干燥过程一般是先将样品置于干燥釜内,使其浸没于无水乙醇或丙酮中,然后降温至接近零度,充入液态二氧化碳,并打开排泄阀,实行溶剂替换。溶剂替换耗时较长,当溶剂全部替换成液态二氧化碳后,关闭所有阀门进行加温,使之达到超临界条件并维持数小时后缓慢放掉 CO_2 气体,温度降至室温后取出干燥釜内剩下的样品。一次干燥约需 40h 左右,其中溶剂替换时间可因样品大小不同而作适当调整,样品大,所需时间也长。用液态二氧化碳作干燥介质通常能较好地保持凝胶态的纳米结构,但由于所得气凝胶的表面具有较强的亲水性,很容易吸附空气中的水气,因此放置久了会因吸水而逐渐变为乳白色,严重时还会出现开裂。吸附的水气一般可通过加热($100\text{--}250\text{ }^\circ\text{C}$)来去除而不会影响其纳米结构。

用不同的干燥介质进行超临界干燥各有利弊,因此必须根据不同的样品需求合理进行取舍。由于甲醇易燃且对人体有害,故目前大规模制备采用二氧化碳干燥。

5 复合 SiO_2 气凝胶纳米孔超级绝热材料

超轻气凝胶虽然是良好的纳米孔载体,但都存在强度低、韧性差的缺点。尽管 SiO_2 气凝胶具有相对较高的强度,但单独制备成块状纳米孔超级绝热材料存在一定困难。早期的纳米孔绝热材料产品也都具是以粉状材料提供。因此,国内外研制具有实用价值的纳米孔绝热材料通常都采取各种办法对 SiO_2 气凝胶进行增强、增韧,提高耐水性和热稳定性等。

美国及欧洲一些研究人员将 SiO_2 气凝胶的粉体置于两块板材之间制成绝热制品,这种夹芯状的绝热制品虽然在降低导热系数方面比传统绝热材料有较大提高,但仍然达不到超级绝热材料的理想程度。将块状透明的 SiO_2 气凝胶片材夹在两层透明玻璃之间可以制成透光的纳米孔绝热材料,美国已经将它试用于太阳能集热器的透光隔热材料。但这种制品对高温热辐射的阻隔作用较小,又因玻璃面板存在各种限制,因

此不能用于高温状态下的隔热材料。

在制备气凝胶时掺入 TiO_2 或者石墨、玻璃纤维(既作为增强材料又作为 Al_2O_3 源)等,可进一步降低 SiO_2 气凝胶的辐射传导,提高热稳定性和力学性能。关于此类掺杂 SiO_2 气凝胶纳米孔超级绝热材料的制备和研究,国内外都做了大量的研究,并取得了突破性的进展。通常的掺杂方法是在溶胶反应初期加入掺杂剂,然后凝胶化、超临界干燥。即:首先将硅质原料、溶剂性原料及催化剂按规定配方充分混合,再将该混合物与红外遮蔽剂、增强剂按一定比例快速搅拌混合,在其均匀混合分散后,模压或浇注成型,快速凝胶化,然后经适当陈化后,放入超临界干燥装置中的高压釜内进行干燥处理,最后即获得掺杂 SiO_2 气凝胶纳米孔绝热材料产品。但这类复合体的导热系数一般要比单一块状纳米孔气凝胶高,其原因是因为在气凝胶的大小颗粒之间存在着大量的微米级,甚至毫米级的孔隙,其次,某些无机材料的使用增大了材料的体积密度,也导致导热系数的增大。

比较具有实用价值的块体纳米孔绝热材料是美国 NASA Ames 研究中心 Susan White 等为航天飞机开发的硅酸铝耐火纤维— SiO_2 气凝胶复合绝热瓦。这种材料是将气凝胶前驱体(尚未凝胶化的溶胶体)按照预定要求浇注入装有耐火纤维的模具中,经凝胶、老化和超临界干燥制得。该复合体以硅酸铝耐火纤维作为骨架,具有纳米孔结构的气凝胶填充于耐火纤维骨架之间的孔隙,其导热系数比传统耐火纤维制品降低 1 倍多。该材料已被用在美国航天飞机上,取得了良好的使用效果。根据这种材料表现出来的优良隔热性能, Susan White 提出这种复合体完全可以用作冰箱、窑炉、汽车以及催化反应器的隔热材料。但由于耐火纤维较粗,体积密度较大,它的导热系数仍不能达到超级绝热材料的理想程度,而且,从 1998 年起,硅酸铝耐火纤维已被欧盟列为二类致癌物质,因此各国科学家都在努力寻找制备块体纳米孔超级绝热材料的新途径。

6 硬硅钙石— SiO_2 气凝胶复合纳米孔超级绝热材料

硬硅钙石型硅酸钙保温材料有着与普通硅酸铝耐火纤维制品相同的使用温度范围,保温性能不亚于硅酸铝耐火纤维,而且具有良好的环境友好性。

硬硅钙石是水化硅酸钙矿物中的一种。在所有的水化硅酸钙矿物中硬硅钙石是结晶水含量最低、耐温性最好的一种矿物,其分解温度为 1050°C — 1100°C 。硬硅钙石一般呈针状或纤维状。随着原料和反应条件的不同,纤维的直径可以从几个 μm 到小于 100nm 。硬硅钙石硅酸钙保温材料就是由这些纤维互相交生、连生、缠绕形成的具有空心球状结构的中空二次粒子紧密堆积而成的,二次粒子的直径一般为十几到几十个 μm 。这种特殊的材料结构使得硬硅钙石型硅酸钙保温材料具有密度小、强度高、导热系数低和化学稳定性好等特性。一般来说相同容重时,硬硅钙石纤维晶体的直径越细,内部孔隙尺寸就越小,从而其导热系数就会越低,制品的强度也就越高。日本NICHAS公司开发出的超轻型产品密度为 $110\text{kg}/\text{m}^3$,抗折强度大于 0.5MPa , 70°C 导热系数为 $0.036\text{W}/(\text{m}\cdot\text{k})$, 1000°C 、3h煅烧后线收缩率为 1.0% 。目前国内这方面的研究工作也已取得突破性进展,研制的产品密度小于 $135\text{kg}/\text{m}^3$,抗折强度大于 0.3MPa , 70°C 导热系数小于 $0.045\text{W}/(\text{m}\cdot\text{k})$, 1000°C 、3h煅烧后线收缩率为 2.0% 。

硬硅钙石型硅酸钙保温材料中二次粒子内部及其紧密堆积形成的孔隙基本上是微米级的,如果设法使这些孔隙小到纳米级(小于 50nm),就会产生“零对流”、“无穷多遮热板”、“无穷长路径”等纳米效应,使材料热传递的能力下降到接近最低极限。基于此,可以考虑将载有大量纳米级气孔的 SiO_2 气凝胶与硬硅钙石纤维及其二次粒子复合形成连续固相,制成一种硬硅钙石— SiO_2 气凝胶复合纳米孔超级绝热材料,让 SiO_2 气凝胶填充于硬硅钙石型硅酸钙保温材料中的微米级孔隙,使之转变成纳米级孔隙,使材料既具有足够的强度和耐温性,又具有低于“无对流空气”的导热系数,从而实现超级绝热的目的。

7 结束语

纳米技术的发展,激发起了人们对纳米孔超级绝热材料的重视,近年来国外超级绝热保温材料发展明显加快,美国和欧洲各国的研究异常活跃,日本及韩国也在进行这方面的研究工作。与传统绝热材料相比,质量更轻、体积更小、厚度更薄的纳米孔超级绝热材料可以达到与之等效甚至更好的隔热效果。飞机上的黑匣子、高温燃料电池、英国“美洲豹”战斗机、美国NASA设计的航天飞机都已将这种材料用作隔热材料。在国内也已将此类材料用于高能粒子加速器的隔

热,此类产品还将成为奥运场馆建设中的重要建筑材料。

参 考 文 献

- 1 Ly senko V. Study of Nano—porous Silica with Low Thermal Conductivity as Thermal Insulating Material. *Journal of Porous Materials*, 2000. 7(1): 177—182
- 2 Field Alan. Super—insulation from sand. *Building services; The CIBSE Journal*, 1994. 16(10): 45—46
- 3 倪文,刘凤梅. 纳米孔超级绝材料的原理及制备. *新型建筑材料*, 2002. 1: 36—38
- 4 J. Fricke ed: “Aerogels” (Springer—Verlag, Berlin, Heidelberg, 1986
- 5 S. S. Kisteler, *J. Phys. Chem.*, 1932. 36: 697
- 6 S. Henning, L. Svensson, *Phys. Ser.*, 1981. 23: 697
- 7 M. Gronauer, J. Frick, *Acustica*, 1986. 59: 177
- 8 沈军等. 气凝胶——一种结构可控的新型功能材料. *材料科学与工程*, 1994. 12(3): 1—5, 37
- 9 T. Woignier, J. Phalippou, *J. Non—Cryst solids*, 1988. 100: 404
- 10 R. Gerlach et al. *J. Non—Cryst solids*, 1992. 145: 227
- 11 J. Fricke et al. *Themat Conductivity*, 1990. 21: 235
- 12 G. V. Dardel et al. *European Patent Specification* 0018955131 (1982)
- 13 Vache R, Woignier T, Pelous J. The density of vibrational states of silica aerogels. *Euro Phys Lett*, 1989. 8(2): 161
- 14 Vache R, Woignier T, Pelous J. Structure and self—similarity of silica aerogels. *Phys Rev B*, 1988. 37(11): 6500
- 15 Tsujimi Y, Courtens E. Raman—scattering measurements of acoustic superlocalization in silica aerogels. *Phys Rev Lett*, 1988. 60(26): 2757
- 16 Henning S, Svensson L. Production of silica aerogel. *Phys Sci*, 1981. 23(4): 697
- 17 Jang K Y, Kim K. Evaluation of sol—gel processing as a method for fabricating spherical—shell silica aerogel internal confinement targets. *J Vac Sci Technol A*, 1992. 10(4): 1152
- 18 Beck A, Caps R, Fricke J. Scattering of visible light from silica aerogel. *J Phys D*, 1989. 22(6): 730
- 19 冯端,金国钧. 凝聚态物理学的新进展II. *物理学进展*, 1991. 11(2): 127
- 20 Rao A V, Parvathy N N. Effect of gel parameters on monolithicity and density of silica aerogels. *J Mater Sci*, 1993. 28(11): 3021
- 21 沈军等. 氧化硅气凝胶的超临界制备及纳米结构. *物理*, 1995. 24(5): 229—303
- 22 倪文. 硅钙石型硅酸钙保温材料的特点与发展趋势. *新材料产业*, 2002(11): 32—35
- 23 张镜澄. *超临界流体萃取*. 北京: 化学工业出版社, 2000

- 24 Kocon L, Despetis F, Phaippou J. Ultralow Density Silica Aerogels by Alcohol Supercritical Drying. *Journal of Non-crystal Solids*, 1998. 225: 96—100
- 25 Wang J, Shen J, Zhou B et al. Cluster Structure of Silica Aerogels by Alcohol Supercritical Drying. *Journal of Non-crystal Solids*, 1998. 225: 96—100
- 26 Deng Z S, Wang J, Wu Am et al. High Strength SiO_2 Aerogel Insulation. *Journal of Non-crystal solids*, 1998. 225: 101—104
- 27 Hrubesh L W Aerogel applications. *Journal of Non-crystalline Solids*, 1998. 225: 335—342
- 28 Schmidt M, Schwertfege F Applications for Silica Aerogel Products. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 225: 364—368
- 29 Wang J, Kuhn J, Lu X. Monolithic Silica Aerogel Insulation Doped with TiO_2 Powder and Ceramic Fibers. *Journal of Non-crystalline Solids*, 1995. 186: 296—300
- 30 S. S Kistler, *Nature*, 1931. 127: 741
- 31 John Bluck; Concept for spacecraft solid smoke' ties can be used on earth. *The Ames Astrogram*, May 15, 1998
- 32 李懋强, 陈玉峰, 夏淑琴等. 超轻微孔硅酸钙绝热材料的显微结构和工艺控制. *硅酸盐学报*, 2000. 28(5): 401—406
- 33 Fricke J, Emmerling A. Aerogels—recent progress in production techniques and novel application. *Journal of Sol-Gel science and Technology*, 1988. 13: 299

公 告

《陶瓷学报》由中国科学技术信息研究部经过多项学术指标综合评定及同行多位专家评议推荐, 于 2004 年 3 月被收录为国家科技部“中国科技论文统计源期刊”(中国科技核心期刊), 并颁发了中国科技核心期刊证书, 特此公告。