

柔性氧化硅气凝胶隔热复合材料的制备和性能

冯 坚 冯军宗 姜勇刚

(国防科学技术大学航天与材料工程学院, 新型陶瓷纤维及其复合材料重点实验室, 长沙 410073)

文 摘 以正硅酸乙酯为原料, 高硅氧纤维为增强体, 采用氨水催化一步法制备了柔性的纤维增强氧化硅气凝胶隔热复合材料。当 $\text{pH}=7$ 时, 气凝胶的比表面积最大; 水含量增大, 比表面积降低; 乙醇含量增大, 比表面积增大, EtOH/TEOS (摩尔比) 大于 10 以上, 比表面积增加不明显, 趋于稳定。以比表面积较大的气凝胶作为基体的柔性复合材料常温热导率为 $0.031 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ [纯高硅氧纤维毡为 $0.044 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$]。该柔性隔热材料安装方便, 特别适用于大面积、不规则形状的包覆隔热。

关键词 氧化硅气凝胶, 隔热材料, 复合材料, 热导率

Preparation and Properties of Flexible Silica Aerogel Composites for Thermal Insulators

Feng Jian Feng Junzong Jiang Yonggang

(Key Lab. of Advanced Ceramic Fibers and Composites, College of Aerospace and Materials Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073)

Abstract Flexible fiber reinforced silica aerogel composites for thermal insulators were prepared by ammonia-catalyzed one-step sol-gel process, using tetraethoxysilane as precursor, high silica fiber as reinforcement. The highest specific surface area (SSA) can be obtained in an aerogel derived from the sol with $\text{pH}=7$. The SSA decreases with increasing the water molar ratio, while it increases with increasing the ethanol molar ratio. When the molar ratio of ethanol/ tetraethoxysilane is higher than 10, the SSA only increases mildly with increasing the ethanol ratio. The thermal conductivity of the high silica fiber-reinforced high SSA aerogel composites is $0.031 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ [$0.044 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ for the high silica fiber matrix]. The flexible aerogel composites are easy-to-install and are very suitable for insulations on large surfaces and complex shapes.

Key words Silica aerogel, Thermal insulator, Composite, Thermal conductivity

0 引言

气凝胶由于其独特的纳米级孔径结构, 具有低密度、高比表面积、高孔隙率、低热导率、低介电常数等特性^[1], 具有非常广泛的应用, 其中重要的一项就是作为超级隔热材料^[2-7]; 但气凝胶存在脆性大、力学性能低等缺点, 这很大程度上限制了其应用。为此, 人们采用各种增强体对气凝胶进行增强制备复合

材料^[8-10], 以提高气凝胶的力学性能, 克服其强度低、易脆的缺点, 增加可操作性和安装使用简易性。以上复合方法得到的主要是刚性材料, 而航天或民用隔热领域有相当多一部分需求柔性超级隔热材料, 因为柔性材料安装操作更方便, 对于大面积、复杂形状的隔热应用更是具有无可比拟的优越性, 且柔性材料的制备过程中不像刚性复合材料那样需要有专用的模具。

收稿日期: 2011-09-30

基金项目: 国家自然科学基金(51002187, 51172279) 和国防预研基金(9140C8203051003)

作者简介: 冯坚, 1969 年出生, 研究员, 主要从事高性能防隔热材料研究。E-mail: fengj1277@sohu.com

因此研制具有柔性的气凝胶隔热复合材料将极大扩展气凝胶隔热材料在军用和民用保温隔热领域的应用。基于此,本文主要研究柔性气凝胶复合材料的制备及其性能优化。

1 实验

采用碱催化一步法,将所需量的正硅酸乙酯 (TEOS) 和 2/3 的总乙醇 (EtOH) 量混合搅拌 10 min 后,缓慢加入所需量的氨水(调节 pH 值)、去离子水和 1/3 的总乙醇量的混合溶液,搅拌 30 min 得到溶胶。之后浸渍高硅氧纤维,无需凝胶直接装入高压釜中,进行超临界干燥,待高压釜冷却至室温后开釜取样即得到柔性氧化硅气凝胶隔热复合材料。采用相同溶胶配制工艺,用试管作为盛放容器,制备纯氧化硅气凝胶,以测试纯气凝胶的各项性能。

气凝胶理论密度由所使用 TEOS 质量的 0.28 倍除以所有原料的总体积得到。单点比表面积 (SSA) 采用美国康塔公司的 Monosorb 比表面分析仪测量,200℃ 除气。孔径分布采用 Autosorb-1 吸附分析仪测量,以 BJH 方法从脱附分支获得孔径分布曲线。纯高硅氧纤维及其气凝胶复合材料的常温热导率由北京国家塑料制品质量监督检验中心测试,检测仪器:日本 EKO 公司 HC-074-300 导热系数仪,样品尺寸:250 mm×250 mm×20 mm;测试温度:25℃。高温热导率由洛阳国家耐火材料质量监督检验中心用 PBD-12-4P 平板导热仪测试^[11],样品尺寸:Φ180 mm×20 mm。

2 结果与讨论

2.1 氨水量对气凝胶性质的影响

2.1.1 密度

图 1 是气凝胶密度与溶胶配制过程中 pH 值的关系,可见随着氨水量变化其密度变化不大。

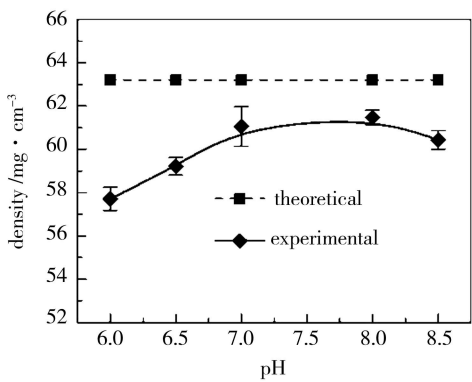


图 1 气凝胶密度与溶胶 pH 值的关系

Fig. 1 Relationship between aerogel density and pH value of sol

另外还可看出气凝胶的实际密度都比理论密度
宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2012 年 第 2 期

小,原因之一是凝胶形成过程或超临界干燥过程体积有所增加,这在实验中已观察到;原因之二是碱催化一步法制备的气凝胶本身水解缩聚的程度较小,在超临界干燥过程中二氧化硅再溶解于超临界态乙醇中从而产生质量损失,这可从超临界干燥完成后于高压釜内壁上沉积的较多蓬松白色絮状粉末得知。

2.1.2 比表面积

图 2 是气凝胶的比表面积与溶胶配制过程中 pH 值的关系图。

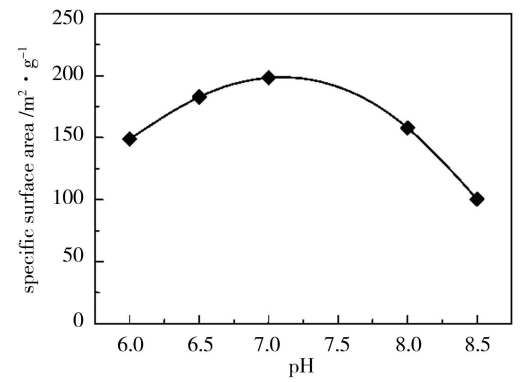


图 2 气凝胶的比表面积与溶胶 pH 值的关系

Fig. 2 Relationship between aerogel SSA and pH value of sol

可见 pH 值较小时,随 pH 值增大比表面积增加,至 pH=7 时比表面积达到最大值,随着 pH 值继续增大,比表面积反而减小。该变化规律从外观上也可看出,图 3 是气凝胶透明度照片,气凝胶柱(盛于试管中)之后是远处的日光灯,可见 pH=7 时气凝胶最为透明,其次是 pH=6.5 和 pH=8 的两个样品,其余两个样品不透明。

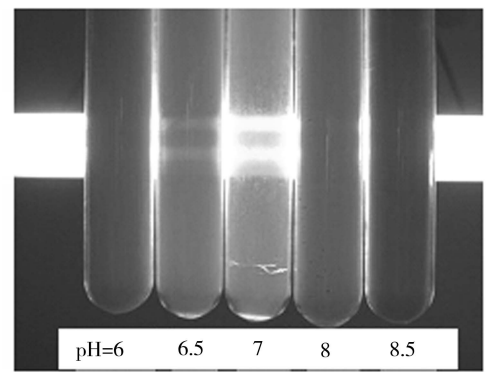


图 3 不同 pH 值制备的气凝胶的透明度

Fig. 3 Transparency illustration of aerogels derived from various pH values

TEOS 水解反应与缩聚反应的相对速率与 pH 值密切相关,如图 4 所示^[12]。

当 pH 值为 7 时,水解速率最小,而且从 pH 为 7 处往左或往右,水解速率都随 pH 值的减小或增大成

线性增加。而在 pH 约为 7 时, 缩聚速率最大, 并且随酸性的增加急剧减小, 随碱性增加略有减小, 由于水解反应的产物是缩聚反应的反应物, 当 pH 值为 7 时, 水解速率最小, 而缩聚速率最大, 此时决定总反应速率的是水解反应速率, 水解速率小, 则总反应速率小, 凝胶形成过程比较缓慢, 粒径和孔径比较细小均匀, 凝胶完整均匀, 所以比表面积更高, 透光性也更好。反之, 当酸性或碱性增大时, 水解速率增加, 而缩聚速率变化不大, 因此总反应速率增大, 在高压釜升温过程中, 溶胶发生快速缩聚反应, 导致粒径大, 孔径不均匀, 因此透光性变差。综上, 从降低气态热传导的目的考虑, 当密度一定时, 应选用孔径均匀且比表面积大的配方, 即 pH=7 较佳。

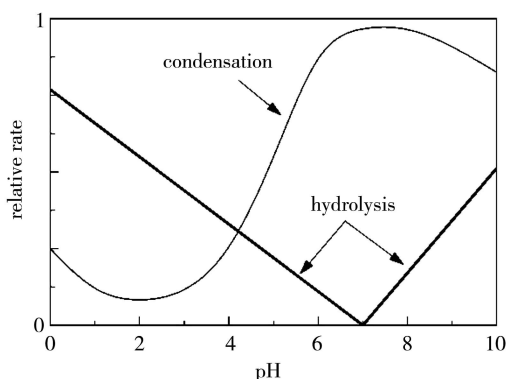


图4 TEOS 水解和缩聚反应相对速率与 pH 值的关系
Fig.4 Relationship between TEOS hydrolysis and condensation relative rate and pH value

2.2 水量对气凝胶性质的影响

2.2.1 密度

水在溶胶配制过程中直接参与 TEOS 的水解反应, 理论上 1 mol TEOS 完全水解需要 2 mol 的水。水量增加, 溶胶体积增加, TEOS 被稀释, 气凝胶的理论密度下降, 如图 5 中虚线所示。

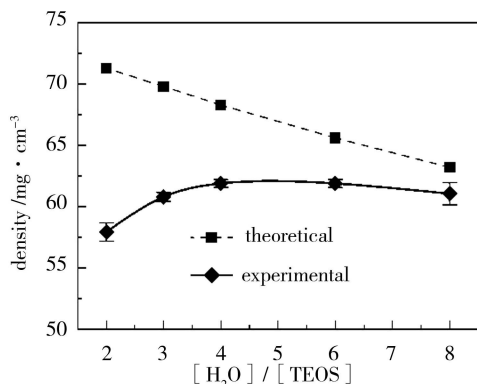


图5 气凝胶的密度与水量的关系

Fig.5 Relationship between aerogel density and water molar ratio

由图 5 的实线可看出, 当水量很少时 $\{[H_2O]/[TEOS]\}$

$[TEOS]=2$ 附近}, 实际密度远低于理论密度, 这时有较多量的 TEOS 尚未水解, 这些 TEOS 溶解于乙醇中, 在超临界干燥过程中被排出, 因此造成质量损失。另外, 也有部分水解和缩聚不充分的基团发生醇解^[13], 重新溶于乙醇中, 也会造成质量损失。因此为使 TEOS 水解缩聚足够充分, 水量不可太少。随着水量增大, 实际密度增加, 当 $[H_2O]/[TEOS]$ 增加到 4 时, 密度达到最大值, 之后水量继续增大, 气凝胶的密度有少量减小。考虑到超临界干燥因素, 适宜的 $[H_2O]/[TEOS]$ 应为 3~4 左右。

2.2.2 比表面积

图 6 是气凝胶的比表面积与水量的关系。可见当用水量较小时, 气凝胶的比表面积随水用量的增加急剧减小, 直至水量较大时趋于缓和, 可推知组成气凝胶的基本粒子随水量的增大而增大。原因是用水量越小, 水解缩聚反应越不充分, 升温过程中形成的凝胶结构越纤细, 并且在干燥过程中质量损失随水量减少而增大, 这使得凝胶骨架结构更纤细, 因此单位质量的气凝胶具有更大的表面积。从降低气态热传导的目的考虑, 当气凝胶密度大致相同时, 应选用比表面积较大即水量少的配方, 但基于以上所讨论的水量少, 水解缩聚程度小, 干燥过程质量损失大的原因, 本文后续实验选择 $[H_2O]/[TEOS]=4$ 。

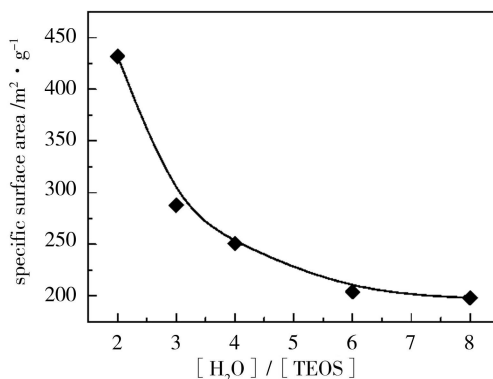


图6 气凝胶的比表面积与水量的关系

Fig.6 Relationship between aerogel SSA and water molar ratio

2.3 乙醇量对气凝胶性质的影响

2.3.1 密度

图 7 所示是乙醇量对气凝胶密度的影响。可看出, 乙醇量越大, 气凝胶的密度越小, 并且与理论密度具有完全相同的减小趋势, 实际密度比理论密度小一些。乙醇在溶胶配制过程中起溶剂作用, 其用量会直接影响制备的气凝胶的密度, 乙醇量增加, 溶胶体积增加, 因而理论密度减小。

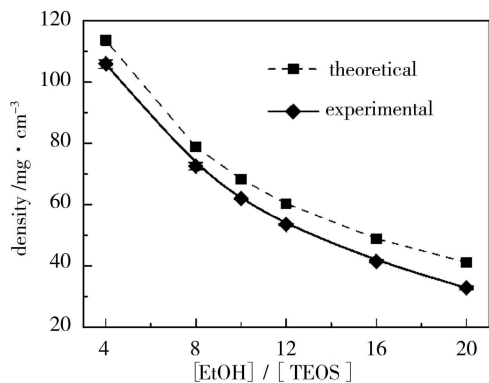


图7 气凝胶的密度与乙醇量的关系

Fig. 7 Relationship between aerogel density and the molar ratio of ethanol

2.3.2 比表面积

图8所示是乙醇量对气凝胶的比表面积的影响。可见随乙醇量增加,比表面积也增加,即组成气凝胶的基本粒子直径随着乙醇量增加而减小。原因是乙醇作为溶剂对TEOS有稀释作用,乙醇量越大,单位体积的溶胶中含有TEOS及其水解产物越少,发生碰撞的机会越少,因此水解和缩聚的速率都会越小,从而在高压釜升温过程中凝胶形成时间越长,形成的基本颗粒粒径越细小均匀。由以上分析知随着乙醇量增加气凝胶密度减小,而比表面积却增加。从降低气态热传导的目的考虑,应选择比表面积较大的配方,在比表面积相同的情况下,应选用密度较大的样品,因为密度越大,孔径越小。由图8可知,乙醇用量 $[EtOH]/[TEOS]$ 大于10之后,比表面积增加不再明显,基本趋于平缓。因此综合考虑以上因素,选择较佳的乙醇用量 $[EtOH]/[TEOS]=10$ 。

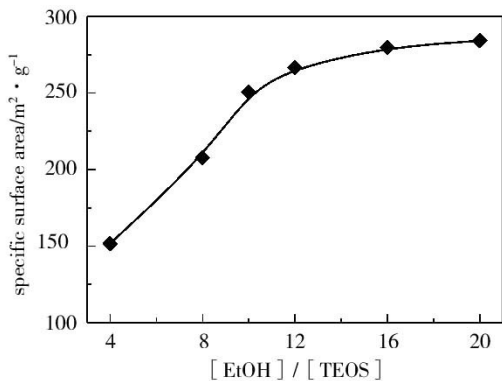


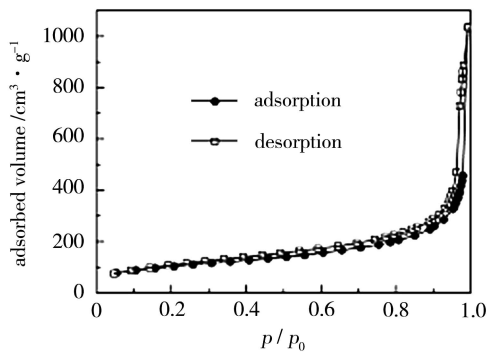
图8 气凝胶的比表面积与乙醇量的关系

Fig. 8 Relationship between aerogel SSA and ethanol molar ratio

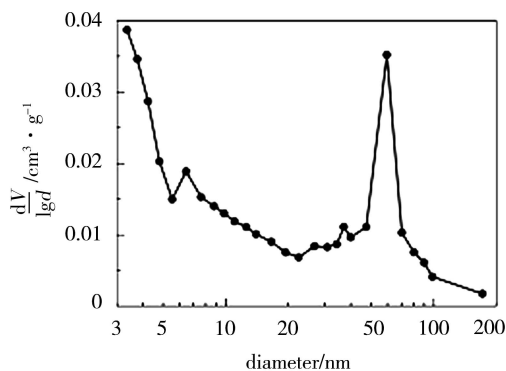
2.4 气凝胶的孔径分布

综合以上有关pH值、水量、乙醇量的分析,得出较佳的气凝胶配方,以此较佳配方制备溶胶。图9(a)宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2012年 第2期

是该配方气凝胶的氮吸附等温线,可见吸附分支属于第II类,而脱附分支属于第IV类,其孔径分布曲线如图9(b)所示。



(a) 氮吸附曲线



(b) 孔径分布曲线

图9 气凝胶的氮吸附曲线和孔径分布曲线

Fig. 9 Nitrogen adsorption isotherm and pore size distribution of aerogel

可见其孔径分布范围较广,在孔径小于20 nm的范围内孔越小的地方分布密度越大,在59.5 nm处有一个峰值。该气凝胶的孔体积为 $1.599 \text{ cm}^3/\text{g}$,平均孔径为17.25 nm,由此孔径分布曲线可推知该柔性气凝胶具有半均匀的结构,即具有较均匀59.5 nm左右的孔,而另外具有更小的分布杂乱的孔。

2.5 柔性气凝胶复合材料的热导率

采用该较佳配方与高硅氧纤维复合制备的柔性气凝胶隔热复合材料如图10所示。

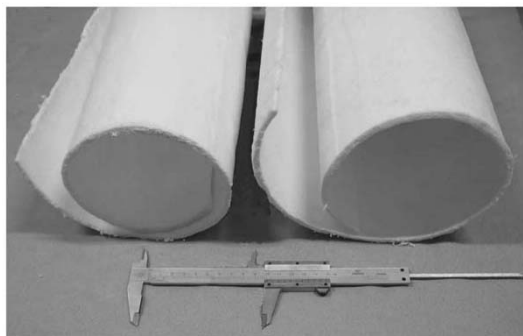


图10 柔性气凝胶复合材料照片

Fig. 10 Photograph of flexible aerogel composite blankets

可见该隔热复合材料具有一定的柔性。由于碱催化一步法制备的气凝胶为团簇状结构,颗粒与颗粒之间的连接相对较弱,故其力学性能相对来说较差,加之其密度较低,因此弹性模量较低,能表现出一定的柔性。

常温热导率测试结果如表 1 所示。可见高硅氧纤维增强气凝胶复合材料的热导率比纯高硅氧纤维毡低约 30%。高温热导率的测试结果如图 11 所示。

表 1 高硅氧纤维毡与柔性气凝胶复合材料常温热导率对比

Tab.1 Ambient thermal conductivity comparison of pure fibre matrix to flexible aerogel composites

materials	thermal conductivity
	$/W \cdot (m \cdot K)^{-1}$
high silica fiber	0.044
aerogel composite	0.031

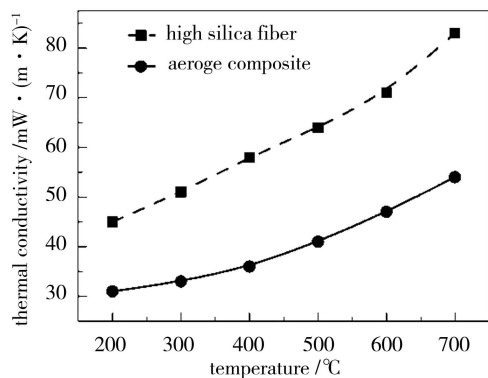


图 11 高硅氧毡与复合气凝胶的高温热导率

Fig. 11 High temperature thermal conductivities of high silica fiber matrix and flexible aerogel composites

可见在相同的热面温度下,柔性气凝胶复合材料的热导率比单纯的高硅氧纤维低。原因是复合气凝胶后,在总热导率中虽然增加了气凝胶的固态热传导一项,但气凝胶的密度低,所以固态热传导增加不大,而复合材料中纤维之间的空隙被纳米级结构的气凝胶填充,抑制了原纤维毡中的空气对流传热,并且极大降低了气态热传导。

3 结论

以氨水作为催化剂一步法制备了柔性气凝胶及其高硅氧纤维增强柔性隔热复合材料。

(1) 当 pH=7 时,气凝胶的比表面积最大,pH 值减小或继续增大,比表面积都会减小,而密度基本不变。

(2) 水量增大,气凝胶密度基本不变,比表面积降低,但水量太少时 TEOS 水解不充分。

(3) 乙醇量越大,气凝胶的密度越小,比表面积越大,当 $[EtOH]/[TEOS] > 10$ 时,随乙醇量增大比表面积增加不明显,趋于稳定。

(4) 柔性高硅氧纤维增强气凝胶复合材料的热导率低于纯高硅氧纤维,常温热导率降低约 30%。

参考文献

[1] Fricke J, Emmerling A. Aerogels—recent progress in production techniques and novel applications [J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 1998, 13: 299–303

[2] 冯坚, 高庆福, 武纬, 等. 硅含量对 $Al_2O_3-SiO_2$ 气凝胶结构和性能的影响 [J]. 无机化学学报, 2009, 25(10): 1758–1763

[3] 冯坚, 高庆福, 冯军宗, 等. 纤维增强 SiO_2 气凝胶隔热复合材料的制备及其性能 [J]. 国防科技大学学报, 2010, 32(1): 40–44

[4] 冯坚, 高庆福, 张长瑞, 等. SiO_2 溶胶配比对气凝胶隔热复合材料力学性能的影响 [J]. 复合材料学报, 2010, 27(6): 179–183

[5] 高庆福, 冯坚, 张长瑞, 等. 陶瓷纤维增强氧化硅气凝胶隔热复合材料的力学性能 [J]. 硅酸盐学报, 2009, 37(1): 1–5

[6] 周祥发, 冯坚, 肖汉宁, 等. 二氧化硅气凝胶隔热复合材料的性能及其瞬态传热模拟 [J]. 国防科技大学学报, 2009, 31(2): 36–40

[7] 赵南, 冯坚, 姜勇刚, 等. 耐高温气凝胶隔热材料 [J]. 宇航材料工艺, 2010, 40(5): 10–14

[8] 杨丽丽. 硅气凝胶常压制备及增强改性研究 [D]. 哈尔滨工业大学, 2005

[9] 王寅生. 纳米孔超级绝热材料基础研究 [D]. 北京科技大学, 2003

[10] 陈淑祥. 硅酸钙复合纳米孔超级绝热材料的实验制备 [D]. 北京科技大学, 2005

[11] YB/T 4130–2005. 耐火材料 导热系数试验方法(水流量平板法) [S]. 2005

[12] Hyun S H, Kim J J, Park H H. Synthesis and characterization of low-dielectric aerogel films [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2000, 83(3): 533–540

[13] 王英滨. 常压干燥溶胶-凝胶法制备 SiO_2 气凝胶及其性能的实验研究 [D]. 中国地质大学, 2002

(编辑 李洪泉)