

# 硅酸钙复合纳米孔超级绝热板材的研制

杨海龙<sup>1</sup> 倪文<sup>1</sup> 孙陈诚<sup>2</sup> 胡子君<sup>2</sup> 陈淑祥<sup>1</sup>

(1 北京科技大学土木与环境工程学院,北京 100083)

(2 航天材料及工艺研究所先进功能复合材料技术国防科技重点实验室,北京 100076)

**文 摘** 以正硅酸乙酯为硅源,利用溶胶-凝胶法制备  $\text{SiO}_2$  气凝胶先驱体,而后采用真空浸渍工艺将  $\text{SiO}_2$  气凝胶先驱体与硬硅钙石复合,最后经超临界干燥技术制备出了硅酸钙复合纳米孔超级绝热板材。研究了硬硅钙石密度、浸渍真空度、气凝胶原料配比对硅酸钙板材增重率的影响。结果表明,增重率随硬硅钙石密度的减小而增大,但随浸渍真空度和气凝胶原料配比中正硅酸乙酯的增加而增大。对制得的超级绝热板材进行了 X 射线衍射、扫描电镜、孔径分布等测试;结果表明,这种材料具有纳米孔结构特征(平均孔径为 9.1 nm,孔径小于 50 nm 的孔超过 80%,其他都在 80 nm 以内),常温常压下热导率为  $25 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ,匀温灼烧试验(1 273 K)的线性收缩率仅为 1%,并且无贯穿裂纹。因此有望用作航天飞机的隔热瓦,具有潜在的航天应用前景。

**关键词** 硬硅钙石,  $\text{SiO}_2$  气凝胶, 纳米孔, 超级绝热

## Development of Xonotlite-Silica Aerogel Nanoporous Super Insulation Sheets

Yang Hailong<sup>1</sup> Ni Wen<sup>1</sup> Sun Chencheng<sup>2</sup> Hu Zijun<sup>2</sup> Chen Shuxiang

(1 Civil & Environmental Engineering School, Beijing University of Science and Technology, Beijing 100083)

(2 National Key Laboratory of Advanced Functional Composite Materials,  
Aerospace Research Institute of Materials and Processing Technology, Beijing 100076)

**Abstract** Silica aerogel is prepared from TEOS through sol-gel process, and the xonotlite-silica aerogel nanoporous super insulation sheets are made of the composition of silica aerogel and xonotlite, via vacuum impregnating, then dried by supercritical drying technique. This paper studies the effects of initial xonotlites unit weight, vacuum degree and silica aerogels staple ratio on the rate of mass growth of xonotlite. The results indicate that the increasing rate of mass growth results in an increase in vacuum degree and TEOS of silica aerogels staple ratio and in a decrease in initial xonotlites unit weight. The materials are tested by using XRD, SEM, BET techniques. Test results show that the materials have nanoporous structure (the average pore size is 9.1 nm, the rate of pores less than 50 nm is higher than 80%, all pores are less than 80 nm), the thermal conductivity is  $25 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$  at normal temperature and pressure, and the linear shrinkage after baking at 1 273 K is only 1% without any running through crack. Therefore the materials can be used as insulating layer for spacecraft and possess potential prospects for using in spaceflight industry.

**Key words** Xonotlite, Silica aerogel, Nanoporous, Super insulator

收稿日期: 2005 - 10 - 23

作者简介: 杨海龙, 1980 年出生, 博士研究生, 主要从事无机非金属材料的研究

## 1 前言

SiO<sub>2</sub> 气凝胶是一种轻质纳米非晶固态材料,孔隙率高达 80% ~ 99.8%,具有良好的隔热性能。SiO<sub>2</sub> 气凝胶的导热由气态传导、固态传导和辐射组成<sup>[1]</sup>。由于气凝胶的纳米多孔结构,常压下孔隙内气体对热导率的贡献一般 < 10 mW/(m·K);由于它密度低,其固态热导率比相应玻璃类材料低 2~3 个数量级;它的热辐射传输主要由红外吸收决定,添加红外遮光剂(如炭黑等),室温常压下这种粉末气凝胶的总热导率 20 mW/(m·K),块状气凝胶的总热导率 14 mW/(m·K),这是目前固体材料热导率的最低值<sup>[2]</sup>。由于 SiO<sub>2</sub> 气凝胶独特的纳米多孔结构赋予其优异的隔热性能<sup>[3]</sup>,因而又可将其称作纳米孔超级绝热材料<sup>[4]</sup>。

尽管 SiO<sub>2</sub> 气凝胶具有优良的隔热性能,但在实际中仍然不能作为块体绝热材料使用。国内外研制的纳米孔绝热材料都采取了各种办法对 SiO<sub>2</sub> 气凝胶进行增强、增韧,例如 NASA Ames 研究中心 Susan White 等<sup>[5]</sup>开发的陶瓷纤维 - SiO<sub>2</sub> 气凝胶复合材料,同济大学王珏<sup>[6]</sup>等在制备 SiO<sub>2</sub> 过程中掺入玻璃纤维、高岭土、蒙脱石黏土、凹凸棒石等填料。但是同时却影响了材料的热导率或使用温度以及使用的安全性等。

用作绝热材料的硬硅钙石,其化学成分为 6CaO·6SiO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O,可由石灰原料和 SiO<sub>2</sub> 原料在高温高压(220 ~ 2.2 MPa)下水热动态合成。其硬硅钙石晶体一般呈纤维状、针状,并互相缠绕、交织生成直径十几至几十微米的球体,外壳较为密实,内部晶体稀疏,为半中空状态,这种球形集合体被称为硬硅钙石二次粒子。这些二次粒子堆积所形成的硬硅钙石板材强度高且耐高温(最高达到 1 000 )。

本文将 SiO<sub>2</sub> 气凝胶与硬硅钙石进行复合,研制出了硅酸钙复合纳米孔超级绝热板材,既克服了 SiO<sub>2</sub> 气凝胶强度差的缺点,又解决了硬硅钙石热导率偏高的问题。

## 2 硅酸钙复合纳米孔超级绝热板材制备

### 2.1 原材料

正硅酸乙酯 (TEOS),化学纯,北京益利精细化学品有限公司;无水乙醇 (EOH),分析纯,北京化工厂;蒸馏水,自制;盐酸,分析纯,北京化工厂;硬硅钙石板材,自制。

### 2.2 仪器设备

宇航材料工艺 2006年 第2期

精密电动搅拌机:JJ - 60W,江苏金坛市荣华仪器制造有限公司;真空干燥箱:ZD78 - 80B,真空度 - 0.1 MPa,北京兴争仪器厂;高压釜:FYX,大连通产高压容器制造有限公司(原大连第四仪表厂);不锈钢模具:自制。

### 2.3 试样制备

(1) SiO<sub>2</sub> 气凝胶先驱体的制备:量取一定量的正硅酸乙酯、无水乙醇、去离子水,同时加入盐酸将溶液调节至酸性后搅拌一定时间,而后再加入一定量的去离子水继续进行搅拌后以备待用。

(2) SiO<sub>2</sub> 气凝胶先驱体与硬硅钙石复合:将硬硅钙石板材放入真空干燥箱先进行脱气处理,而后再将预先制备好的 SiO<sub>2</sub> 气凝胶先驱体利用真空干燥箱内外的压差吸入箱内与硬硅钙石板材进行复合。复合原理见图 1。

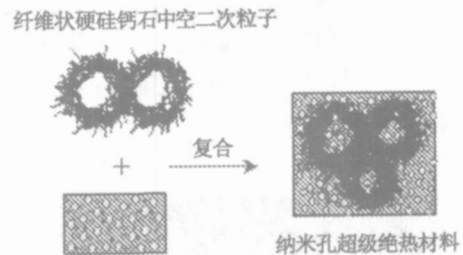


图 1 复合原理

Fig 1 Composite principle

(3) 超临界干燥:将制备的硅酸钙复合纳米孔超级绝热板材放入高压釜以无水乙醇为干燥介质,升温至 250 保温一段时间将乙醇放出即可得到测试样品。试样制备的工艺路线见图 2。

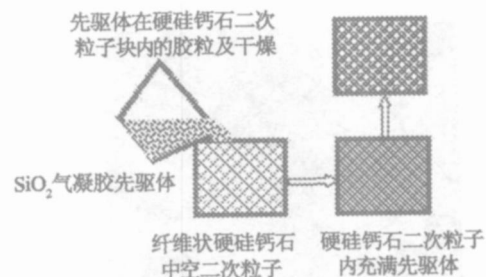


图 2 复合工艺路线

Fig 2 Composite flow line

## 3 结果与讨论

### 3.1 实验合成条件对复合样品增重率的影响

#### 3.1.1 硬硅钙石密度

复合所用气凝胶先驱体的原料摩尔配比为  $n_{\text{TEOS}} : n_{\text{EOH}} : n_{\text{H}_2\text{O}} = 1 : 16 : 4$ , 复合时真空度为  $-75$  kPa, 复合后样品在此真空度下放置 3 h。硬硅钙石密度对增重率影响的试验结果见表 1。

表 1 硬硅钙石密度对复合样品增重率的影响

Tab 1 Effects of initial xonotlites density on rate of mass growth of xonotlite

密度 / $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	增重率 / %
130	67.44
140	57.65
170	44.00
220	26.82

由表 1 可以看出, 复合样品的增重率随硬硅钙石密度的降低而逐渐增加, 这是因为硬硅钙石的密度越低, 其二次粒子的中空度越大, 进入硬硅钙石二次粒子中的  $\text{SiO}_2$  气凝胶越多。硬硅钙石二次粒子的中空结构如图 3、图 4 所示。

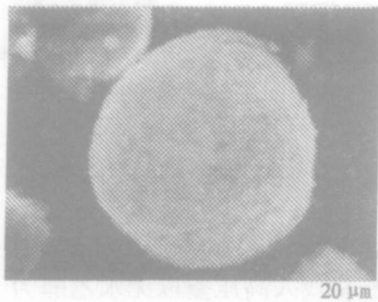


图 3 完整的硬硅钙石二次粒子球

Fig 3 Whole secondary particle of xonotlite

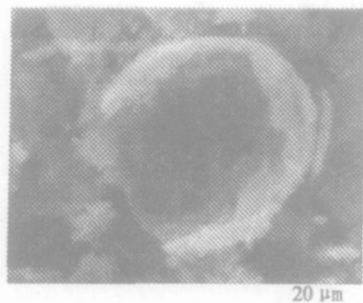


图 4 破碎的硬硅钙石二次粒子

Fig 4 Cracked secondary particle of xonotlite

由图 4 可以清楚地看到它的内部中空结构。二次粒子的中空度越大, 硬硅钙石板的密度就会越低, 可以进入的气凝胶就会越多, 表现为复合样品的增重率越大。因此, 制备中空度大、密度小的硬硅钙石板材对于复合样品的增重率影响很大, 目前已在实验室合成出了密度为  $56 \text{ kg/m}^3$  的硬硅钙石<sup>[7]</sup>。

#### 3.1.2 真空度

复合时所用气凝胶先驱体的原料摩尔配比为  $n_{\text{TEOS}} : n_{\text{EOH}} : n_{\text{H}_2\text{O}} = 1 : 13 : 4$ , 硬硅钙石板材密度为  $140 \text{ kg/m}^3$ , 复合后样品在真空下放置 3 d, 其真空度随时间的变化如图 5 所示。

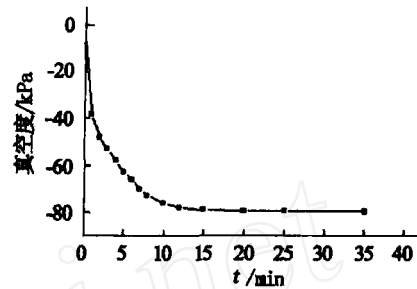


图 5 真空度随时间的变化曲线

Fig 5 Graph of vacuum degree with time

由图 5 可以看出, 刚开始抽真空的 8 min 内, 真空度随时间的延长急剧提高, 几乎接近最大真空度。而后呈缓慢增加的趋势, 在 25 min 之后近似一条直线, 真空度几乎不再随时间的延长而增加。

在几种真空度条件下完成了样品的制备, 试验结果见表 2。

表 2 真空度对复合样品增重率的影响

Tab 2 Effects of vacuum degree on rate of mass growth of xonotlite

真空度 / kPa	增重率 / %
0	50.62
-20	55.17
-40	59.02
-60	60.86
-75	61.74

由表 2 可以看出, 随着真空度的增加, 样品的增重率有所增加, 这是因为硬硅钙石二次粒子具有中空结构, 在没有进行抽真空处理之前, 其二次粒子内以及二次粒子之间是充满空气的, 如果不进行抽真空处理, 则会影响  $\text{SiO}_2$  气凝胶先驱体的进入, 从而

表现为复合样品的增重率偏低,如果在复合之前对其进行抽真空处理,则必然有利于  $\text{SiO}_2$  气凝胶先驱体的进入,而且真空度越高,二次粒子中空结构以及二次粒子之间空隙内残留的气体越少,越有利于减小  $\text{SiO}_2$  气凝胶先驱体进入的阻力,在试验数据上表现为复合样品增重率的增加,说明复合得比较完全。

### 3.1.3 气凝胶原料配比

复合时真空度为 -75 kPa,所用的硬硅钙石板密度为  $140 \text{ kg/m}^3$ ,制备气凝胶先驱体时所用的原料配比不同(最终获得的气凝胶密度不同)时,气凝胶原料对比对复合样品增重率的影响,实验结果见表 3。

表 3 气凝胶原料对比对复合样品增重率的影响

Tab 3 Effect of silica aerogels staple ratio on rate of mass growth of xonotlite

$n_{\text{TEOS}}$	$n_{\text{EOH}}$	增重率 / %
1	13	50.91
1	25	22.11

由表 3 可知,气凝胶原料配比中 TEOS 越多,复合样品增重率也越大,这是因为所用的硬硅钙石板密度即孔隙率相同时,进入硬硅钙石板的气凝胶先驱体体积相同,而随着气凝胶原料配比中 TEOS 的增多,最终获得的气凝胶密度增大而使得复合样品质量的增加也随之加大,导致复合样品的增重率增大。

## 3.2 微观结构分析

### 3.2.1 物相及微观形貌分析

硅酸钙复合纳米孔超级绝热板材的物相分析见图 6。可以看出样品的主晶相仍为硬硅钙石。而 2 角在  $20^\circ \sim 40^\circ$  间明显上凸是由于非晶质的  $\text{SiO}_2$  气凝胶进入硬硅钙石二次粒子以及粒子间的空隙造成的,符合纯  $\text{SiO}_2$  气凝胶与硬硅钙石衍射峰的叠加趋势。

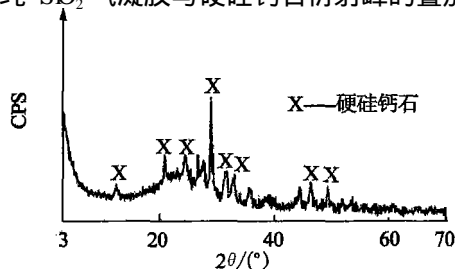


图 6 硅酸钙复合纳米孔超级绝热板材 X 射线衍射图

Fig 6 XRD of xonotlite-silica aerogel nanoporous super insulation materials

图 7 为硅酸钙复合纳米孔超级绝热板材切角经过处理后,在场发射电镜下的显微照片。

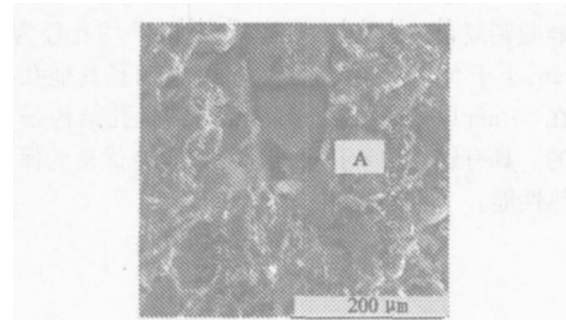


图 7 硅酸钙复合纳米孔超级绝热板材内部显微照片

Fig 7 Inner amplificatory image of xonotlite-silica aerogel nanoporous super insulation materials

图 8 为图 7 中 A 点的 X 射线能谱图,由图可以看出硬硅钙石内部为  $\text{SiO}_2$  (C 元素是因为样品经过了喷碳处理)。图 9 为图 7 中 A 点放大后的微观结构,可以发现二次粒子内部充满了具有纳米孔结构的  $\text{SiO}_2$  气凝胶。

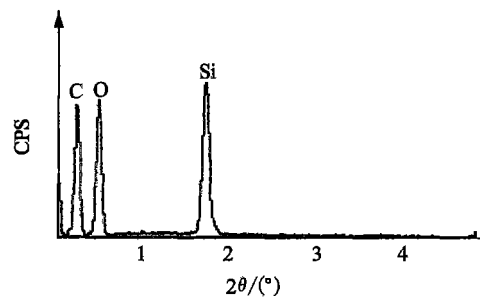


图 8 图 7 中 A 点的 X 射线能谱图

Fig 8 XPS of point A (Fig 7)

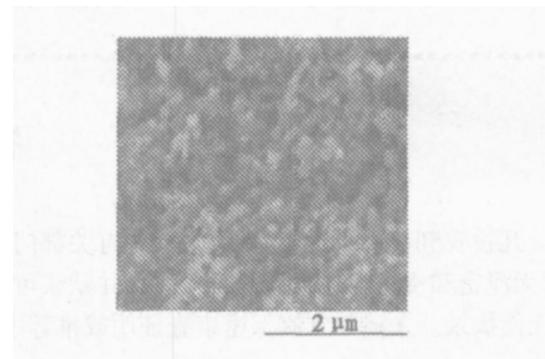


图 9 图 7 中 A 点的微观结构

Fig 9 Microstructure of point A (Fig 7)

### 3.2.2 孔径分布

复合样品中纳米孔的孔径分布情况,如图 10 所示。其中纵坐标  $dV(d)$  是孔容相对于孔径的微分,硅酸钙复合纳米孔超级绝热板材的平均孔径为 9.1 nm,小于 50 nm 的孔径超过 80%,而且其他孔径都在 80 nm 以内,这与图 9 看到的纳米孔结构是一致的。具有这种纳米孔径的绝热材料有优良的保温隔热性能。

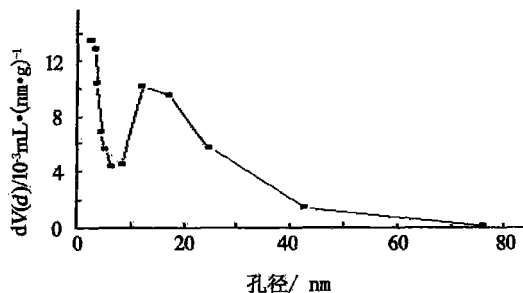


图 10 硅酸钙复合纳米孔超级绝热板材孔径分布曲线  
Fig 10 Distributing graph of xonotlite-silica aerogel nanoporous super insulation materials

### 3.3 复合前后性能对比分析

将复合所用的硬硅钙石骨架材料、同样配比的气凝胶以及最后复合的样品分别进行了热导率和压缩、弯曲强度的测试,结果见表 4。

表 4 样品性能对比

Tab 4 Properties comparison of samples

材 料	密 度 /kg·m <sup>-3</sup>	热 导 率 /mW·(m·K) <sup>-1</sup>	压 缩 强 度 /MPa	弯 曲 强 度 /MPa
硬硅钙石	130	40	0.21	0.14
SiO <sub>2</sub> 气凝胶	100	20	-	-
复合样品	220	25	0.35	0.18

由表 4 可见,复合样品的绝热性能较复合前有

很大改善,压缩和弯曲强度也有一定提高。另外,匀温灼烧试验测试结果表明在 1 273K 恒温 16 h 后,线性收缩率仅为 1%,而且无贯穿裂缝,同样也优于同种容重硅酸钙绝热制品的性能。

### 4 结论

将绝热性能优良的 SiO<sub>2</sub> 气凝胶与硬硅钙石进行复合,制备出了硅酸钙复合纳米孔超级绝热板材,这种材料的平均孔径为 9.1 nm,小于 50 nm 的孔径超过 80%,其他都在 80 nm 以内,具有纳米孔结构特征,常温常压下热导率为 25 mW/(m·K),匀温灼烧试验的线性收缩率仅为 1%,同时解决了 SiO<sub>2</sub> 气凝胶强度低和硬硅钙石热导率偏高的问题。此种材料期望代替现在航天飞机表面的隔热瓦等,具有潜在的航天应用前景。

### 参考文献

- 1 邓忠生. SiO<sub>2</sub> 气凝胶制备技术新探索、结构表征及热力学特性研究. 同济大学学位论文, 2000
- 2 王钰,周斌,沈军. 轻质高效保温材料掺杂硅气凝胶. 功能材料, 1996; 27(2): 167
- 3 沈军,王珏,吴翔. 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): 1~7
- 4 倪文,刘凤梅. 纳米孔超级绝热材料的原理与制备. 保温材料与建筑节能, 2002; (1): 36~38
- 5 Susan White, Daniel Rask. Light weight super insulating aerogel/tile composite have potential industry. Material Technology, 1999; 14(1): 13~17
- 6 王钰,邓忠生,沈军等. 改性纳米保温材料及其生产工艺. 中国发明专利, CN1214319A, 1999
- 7 陈淑祥,倪文,江翰等. 几种锆类化合物添加剂对硬硅钙石形貌的影响. 矿产综合利用, 2005; (1): 28

(编辑 吴坚)

## 特别提示

凡投我刊稿件,请随稿件附本单位有关部门的保密审查证明或推荐书,说明稿件内容真实,确为本人成果,无泄密和侵权问题,可以公开发表,并默认可在 CA、IAA、METADEX 等国内外文摘刊物及文摘型数据库中无偿摘录。来稿如未附保密审查证明或推荐书,将不能及时送审。感谢各位作者的理解与支持!

《宇航材料工艺》编辑部

宇航材料工艺 2006年 第 2 期