

# 纳米超级隔热材料的设计与制备

李俊宁<sup>1</sup> 胡子君<sup>1</sup> 李增耀<sup>2</sup> 孙陈诚<sup>1</sup> 杨海龙<sup>1</sup>

(1 航天材料及工艺研究所,先进功能复合材料技术重点实验室,北京 100076)

(2 西安交通大学能源与动力工程学院,热流科学与工程教育部重点实验室,西安 710049)

**文 摘** 从纳米超级隔热材料的组成及微观结构角度分析了降低材料热导率的途径,提出了降低纳米超级隔热材料热导率的一般原则,制备了  $\text{SiO}_2$  及  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  纳米超级隔热材料并对材料的孔结构进行控制。结果表明: $\text{SiO}_2$  和  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  纳米超级隔热材料具有均匀的多孔结构, $\text{Al}_2\text{O}_3$  的加入提高了  $\text{SiO}_2$  纳米超级隔热材料的热稳定性,且不会破坏材料的多孔结构,室温热导率仅为  $0.02 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ,提出了  $\text{Al}_2\text{O}_3$  改善  $\text{SiO}_2$  纳米超级隔热材料热稳定性的机理。

**关键词** 纳米超级隔热材料,热导率,传热机理,热稳定性

## Designing and Synthesis of Nano-Superinsulating Materials

Li Junning<sup>1</sup> Hu Zijun<sup>1</sup> Li Zengyao<sup>2</sup> Sun Chencheng<sup>1</sup> Yang Hailong<sup>1</sup>

(1 Science and Technology on Advanced Functional Composites Laboratory, Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

(2 Key Laboratory of Thermo-Fluid Science and Engineering of MOE, School of Energy & Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049)

**Abstract** A general principle of reducing the thermal conductivity of nano-superinsulating materials is proposed in view of microstructure and ingredient factors. The  $\text{SiO}_2$  and  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  nano-superinsulating materials with controlled pore morphology were synthesized. It is found that the  $\text{SiO}_2$  and  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  nano-superinsulating materials possess uniform mesoporous porous structure. The addition of nano  $\text{Al}_2\text{O}_3$  particles improves the thermal stability of  $\text{SiO}_2$  material and the pore network is preserved and the thermal conductivity is  $0.02 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$  at room temperature. The stabilization mechanism of  $\text{SiO}_2$  nano-superinsulating materials by doping with  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanoparticles under high temperature was investigated.

**Key words** Nano-superinsulation material, Thermal conductivity, Heat transfer mechanism, Thermal stability

## 0 引言

纳米超级隔热材料的热导率低于同温度下的静止空气,在隔热保温领域具有广阔的应用前景<sup>[1-3]</sup>。气凝胶及具有与气凝胶相似的纳米颗粒堆积结构的多孔材料是纳米超级隔热材料的典型代表,决定这类材料热导率的关键因素是材料的组成、固相骨架及多孔结构特征。热量在纳米超级隔热材料中传递主要通过固相导热、气相导热和辐射传热三种途径,其中固相导热和辐射传热主要与材料组分的物理特性及骨架结构有关,而气相导热则与材料的多孔结构及气体压力密切相关。因此精确调控纳米超级隔热材料

的组分、骨架和孔隙结构是降低热导率的关键。通过对纳米超级隔热材料三种主要传热途径的分析,可以确定在不同条件下三种传热途径对材料热导率的贡献,用于指导材料组分的选择及微观结构的控制,优化材料性能。

自 20 世纪 90 年代以来,科学家们已经发展了多个计算  $\text{SiO}_2$  气凝胶材料热导率的方法,从理论计算角度获得气凝胶材料的热导率<sup>[4-5]</sup>。最近,Enguehard 模拟了纳米隔热材料中的辐射传热过程,以量化辐射传热的贡献,指导遮光剂的选择,实现在红外光谱的特定位置达到最佳的遮光效果<sup>[6-7]</sup>。Swimm 等研究

了孔径小于 10  $\mu\text{m}$  的有机气凝胶材料中气固耦合传热效应,指出当材料孔隙中的气体压力增加以及固相骨架的热导率与气体热导率相差较大时,气固耦合传热效应将愈加明显<sup>[8]</sup>。这些研究结果对深入认识纳米超级隔热材料的传热特点及材料的研制起到了积极作用。本文首先在分析纳米超级隔热材料的传热机理的基础上,从材料组分的选择和微观结构控制角度提出了降低纳米超级隔热材料热导率的一般原则,并开展了  $\text{SiO}_2$  及  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  复合纳米超级隔热材料的制备研究。

## 1 纳米超级隔热材料的传热机理

### 1.1 气相导热

常温常压下,气相热导率是纳米超级隔热材料热导率的主要贡献项。通常纳米多孔材料中的气相热导率通常可表示为:

$$\lambda_g(T, p_g) = \frac{\lambda_{g0} \cdot \Pi}{1 + \alpha \cdot Kn} \quad (1)$$

式中,  $\lambda_{g0}$  是孔洞中气体的热导率;  $\Pi$  是材料的孔隙率;  $\alpha$  是与气体有关的常数;  $Kn$  是努森数,从公式(1)可以看出,在纳米超级隔热材料的孔隙率及孔洞中气体一定的条件下,  $Kn$  越大,材料的气相热导率越小。因此,减小纳米超级隔热材料的平均孔径,能够增大  $Kn$ ,有效降低材料的气相热导率。另一方面,孔径分布集中对纳米超级隔热材料气相热导率的减少也是必要的,但纳米超级隔热材料孔径结构的复杂性及测试的不确定性在一定程度上阻碍了材料孔

径大小和热导率关系的验证。此外,准确描述气相对材料热导率贡献的难点还在于气固耦合传热效应的存在。Swimm 研究有机气凝胶材料的热导率时发现,室温下的气相热导率要比根据  $Kn$  计算得到的气相热导率约 9  $\text{mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ,可见气固耦合传热对气相热导率的贡献是很明显的<sup>[8]</sup>。

### 1.2 固相导热

Fricke 等提出气凝胶类纳米多孔材料的固相热导率可由公式(2)确定:

$$\lambda_s(T) = \rho' \cdot v' \cdot [\lambda_s / (\rho_s \cdot v_s)] \quad (2)$$

式中,  $\rho'$  和  $\rho_s$  是气凝胶和固相骨架的密度;  $v'$  和  $v_s$  是气凝胶和固相骨架的声速;  $\lambda_s$  是固相的热导率;

由公式(2)可知,构成纳米超级隔热材料骨架的固相的性质  $[\lambda_s / (\rho_s \cdot v_s)]$  对材料的固相热导率影响很大,具有较低的本体热导率、较高的密度以及较大声速的固相骨架材料能够降低固相热导率。Hrubesh 等从理论角度计算了不同固相材料的上述参数,列于表 1 中<sup>[9]</sup>。根据前面分析,理论上无机材料中  $\text{ZrO}_2$  和有机材料中聚苯乙烯具有较低的固相热导率。

除上述固相材料本体因素外,纳米超级隔热材料的固相热导率还与固相骨架的形貌、连接形式及骨架颗粒密度密切相关。

表 1 与固相热导率相关的不同骨架材料的参数<sup>[9]</sup>

Tab. 1 Parameters used for calculating the solid thermal conductivity of aerogels

compound	$\lambda_s/\text{W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$	$\rho_s/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$v_s/\text{km}\cdot\text{s}^{-1}$	$\frac{\lambda_s}{\rho_s \cdot v_s}/10^{-8}\text{m}^3\cdot(\text{s}^2\cdot\text{K})^{-1}$	$v'/\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
$\text{SiO}_2$	1.34	2200	5.90	10	150
$\text{TiO}_2$	6.50	4170	4.64	34	
$\text{Al}_2\text{O}_3$	30.2	3970	9.79	78	
$\text{ZrO}_2$	1.97	5560	5.77	6.1	
carbon	4.18	1450	4.00	21	410
resorcinol-formaldehyde	0.18	1300	2.32	6.0	115
melamine-formaldehyde	0.22	1340	2.74	6.0	160
polyurethane	0.15	1050	1.71	8.4	
polystyrene	0.14	1050	2.60	5.1	

### 1.3 辐射传热

高温下,辐射热导率是纳米超级隔热材料热导率的最主要贡献项。纳米多孔材料的辐射热导率可由公式(3)计算:

$$\lambda_r(T) = \frac{16n^2\sigma T_r^3}{3\rho'K_s/\rho_s} \quad (3)$$

式中,  $\sigma$  是斯蒂芬-波尔兹曼常数;  $n$  是折射指数;  $K_s$  是消光系数。

由公式(3)可知,纳米多孔材料的消光系数越大,辐射热导率越小,即如果纳米超级隔热材料固相骨架对热辐射具有强烈的吸收和散射作用,对辐射传热的抑制越明显。大多数的有机聚合物和一些金属氧化物对红外辐射具有良好的吸收作用。然而, SiO<sub>2</sub> 在 3~8 μm 对红外辐射吸收较差。因此,通常在 SiO<sub>2</sub> 中加入对红外辐射具有吸收或散射功能的遮光剂,增大消光系数,降低辐射传热。

Enguehard 考虑到纳米超级隔热材料是由纳米尺度的骨架颗粒和微米尺度的遮光剂颗粒组成的,开展了多尺度模拟纳米超级隔热材料的辐射传热计算,用来指导如何为纳米超级隔热材料选择合适的遮光剂,包括遮光剂的种类、尺寸及体积分数等<sup>[6]</sup>。Enguehard 模型的辐射热导率由公式(4)计算:

$$\lambda_r(T) = \frac{16\sigma T^3}{3} \cdot \frac{\int_0^\infty \omega_r(\lambda) \frac{n_\lambda^2}{\beta_\lambda} d\lambda}{\int_0^\infty \omega_r(\lambda) d\lambda} \quad (4)$$

式中,  $\beta_\lambda$  是有效光谱衰减系数;  $\omega_r(\lambda)$  为质量分数。

计算得到纳米超级隔热材料的气相热导率、固相热导率和辐射热导率后,材料表观热导率可表示为:

$$\lambda(T) = \lambda_g(T) + \lambda_s(T) + \lambda_r(T) \quad (5)$$

虽然通过式(5)纳米超级隔热材料的热导率是气相热导率、固相热导率和辐射热导率之和,但仅依靠理想孔隙结构模型计算纳米超级隔热材料中的传热不充分,纳米超级隔热材料中还包含纤维、遮光剂颗粒及其他功能组分,因此发展多尺度的、更精确的纳米超级隔热材料传热模型是必要的<sup>[8]</sup>。

## 2 纳米超级隔热材料设计原则

由上述对纳米超级隔热材料不同传热模式的分析可知,具有低热导率的纳米超级隔热材料应具备以下特征:(1)构成固相骨架材料的密度和热导率应尽量低;(2)材料的孔径结构应满足孔径小,且分布集中;(3)控制构成骨架的纳米颗粒之间的接触状态,最大限度降低气固耦合传热;(4)根据固相和遮光剂的光学特性,优化材料中遮光剂的参数,如化学成分、体积分数、分布等。

## 3 纳米超级隔热材料的制备

### 3.1 SiO<sub>2</sub> 纳米超级隔热材料的制备

由热量在纳米超级隔热材料中的传热机理可知,在材料体系一定的前提下,控制纳米超级隔热材料的孔结构及固相颗粒的接触状态是降低材料气相和固相热导率的关键。孔结构控制的目标是使 SiO<sub>2</sub> 纳米超级隔热材料具有较均匀的孔径,且孔径分布集中。

此外,通过氮吸附法测试获得的 SiO<sub>2</sub> 纳米超级隔热材料的孔体积应尽量大,孔体积越大,说明材料中介孔越多,大孔所占体积相对越少,越有利于隔热性能的提高。

实验过程中采用酸碱两步催化法制备 SiO<sub>2</sub> 纳米超级隔热材料。研究发现, SiO<sub>2</sub> 纳米超级隔热材料的孔结构与所用催化剂和溶剂中的水用量有关,且 SiO<sub>2</sub> 骨架颗粒的大小及分布也与催化剂的浓度相关。图 1 是 SiO<sub>2</sub> 纳米超级隔热材料的 SEM 照片。SiO<sub>2</sub> 纳米超级隔热材料由纳米颗粒相互连接形成链状骨架,纳米颗粒的直径在 10~20 nm 之间,具有比较均匀的粒径分布。

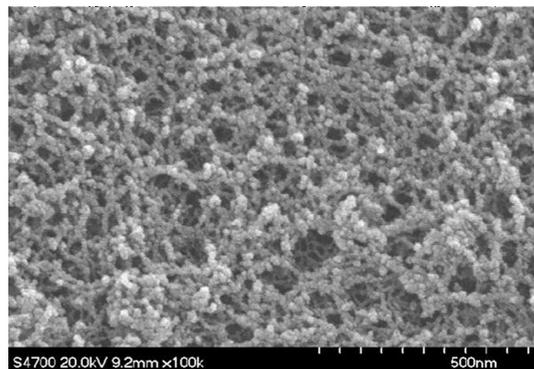


图 1 SiO<sub>2</sub> 纳米超级隔热材料 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of SiO<sub>2</sub> insulator

图 2 是 SiO<sub>2</sub> 纳米超级隔热材料的氮气吸脱附及粒径分布曲线,其中吸脱附曲线出现明显的迟滞环,属于介孔材料的典型特征。

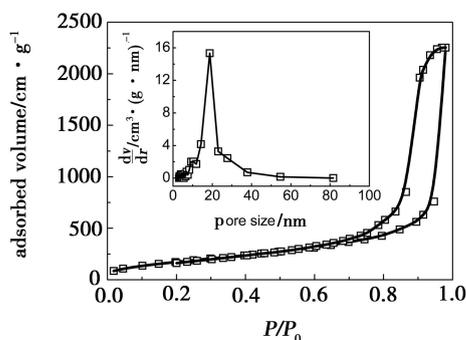


图 2 SiO<sub>2</sub> 纳米超级隔热材料的吸脱附及粒径分布曲线

Fig. 2 Pore size distribution of SiO<sub>2</sub> insulator

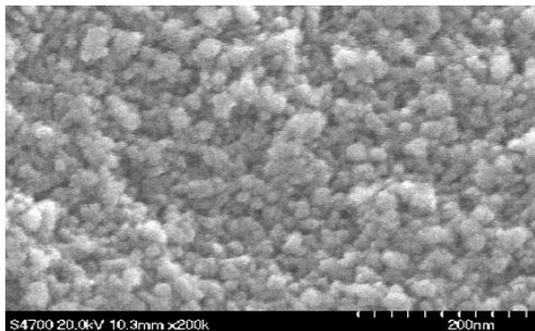
图 2 中迟滞环的形状很陡,且直立部分几乎平行,说明材料具有由大小均一的球形粒子堆积而成的孔洞,与 SEM 结果一致。由氮气脱附曲线计算获得 BJH 孔径分布曲线也证明 SiO<sub>2</sub> 纳米超级隔热材料具有大小均匀、分布集中的孔洞,最可几孔径集中在 20 nm,比表面积为 871 m<sup>2</sup>/g。此外,材料的孔体积高达 3.5 cm<sup>3</sup>/g,证明材料中含有较多的介孔。上述研究结果表明,采用酸碱两步催化工艺,精确控制催化剂

及水的比例,能够调控 SiO<sub>2</sub> 纳米超级隔热材料纳米颗粒的生长及粒径分布,使 SiO<sub>2</sub> 纳米超级隔热材料的微观结构均匀性得到了明显的提高。

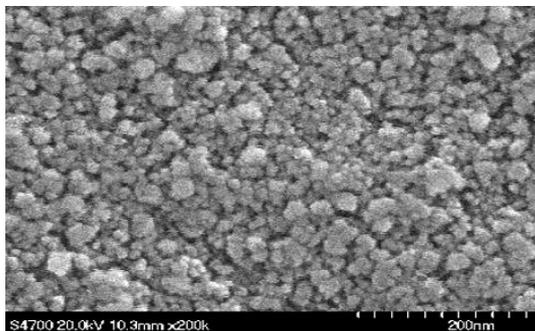
### 3.2 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米超级隔热材料的制备

为提高纳米超级隔热材料的耐温性,在酸碱两步法制备 SiO<sub>2</sub> 纳米超级隔热材料的基础上,制备了具有均匀孔结构的 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米超级隔热材料。传统制备 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合纳米超级隔热材料的方法是采用分别配置 SiO<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶胶,然后将两者按比例混合,经凝胶、老化、干燥后得到。然而,由于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 前驱体的水解速率远高于 SiO<sub>2</sub> 前驱体,获得的 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米超级隔热材料的微观结构不均匀。为克服上述方法的缺点,在实验过程中采用纳米氧化铝粉体为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的前驱体,采用与 SiO<sub>2</sub> 纳米超级隔热材料相似的工艺制备 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米超级隔热材料,并研究了材料的耐温性。

实验中采用的纳米氧化铝粉体直径约为 10~20 nm,与 SiO<sub>2</sub> 纳米超级隔热材料骨架的尺寸在同一量级,因此控制凝胶的条件及纳米氧化铝粉体加入的时间,使氧化铝纳米颗粒均匀的嵌入到 SiO<sub>2</sub> 纳米骨架中,形成与 SiO<sub>2</sub> 纳米超级隔热材料相似的“纳米颗粒堆积”多孔结构。SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米超级隔热材料的耐温性比 SiO<sub>2</sub> 纳米超级隔热材料明显提高,在 1 000 °C 热处理 30 min 后,仍保持多孔结构。图 3 是 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米超级隔热材料的 SEM 照片。



(a) 原始样品



(b) 1 000 °C 热处理 30 min

图 3 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米超级隔热材料的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> insulator

图 4 和图 5 是 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米超级隔热材料氮气吸脱附曲线,证明材料具有均匀的介孔结构。热处理前后,材料的最可几孔径分别为 13 和 11 nm,且孔的形状未发生明显的改变。

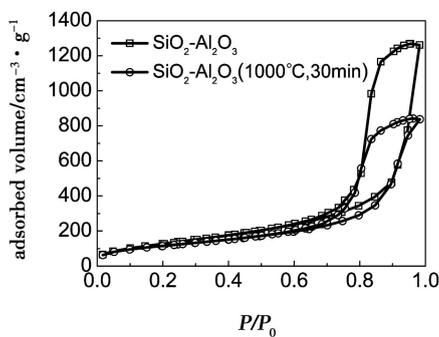


图 4 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米超级隔热材料氮气吸脱附曲线

Fig. 4 N<sub>2</sub> adsorption/desorption isotherm of SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> insulator

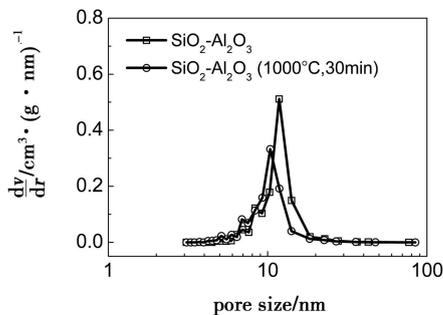


图 5 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米超级隔热材料孔径分布

Fig. 5 Pore size distribution of SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> insulator

表 2 列出了 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米超级隔热材料的孔结构参数。SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米超级隔热材料均匀的孔结构有助于提高材料的隔热性能。此外,SEM 照片和氮气吸脱附结果还表明,加入 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米颗粒不会对 SiO<sub>2</sub> 纳米超级隔热材料的孔产生明显影响。

表 2 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米超级隔热材料的孔结构

Tab. 2 Porous structure of SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> insulator before and after heat treatment

sample	$S_{\text{BET}}/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_p/\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$d/\text{nm}$
热处理前	700	1.95	13
热处理后	505	1.30	11

由表 2 可知, SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米超级隔热材料经过 1 000 °C 热处理 30 min 后,  $S_{\text{BET}}$  仍达到 505 m<sup>2</sup>/g, 孔体

积达  $1.3 \text{ cm}^3/\text{g}$ , 说明  $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米超级隔热材料仍保持了明显的多孔结构。与  $\text{SiO}_2$  纳米超级隔热材料相比,  $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米超级隔热材料的高温稳定性得到明显改善。图 6 是  $\text{SiO}_2$  纳米超级隔热材料烧结过程示意图。

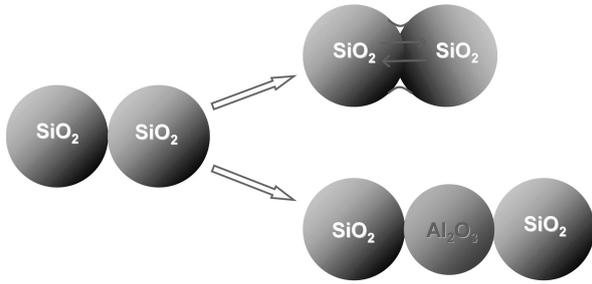


图 6  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米颗粒阻止  $\text{SiO}_2$  纳米颗粒烧结示意图

Fig. 6 Scheme of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanoparticle prevent the sintering of  $\text{SiO}_2$

由图 6 可知高温下, 相邻的  $\text{SiO}_2$  纳米颗粒表面羟基之间脱水并缩聚, 接触部位的黏性流动导致  $\text{SiO}_2$  纳米颗粒的烧结, 以致  $\text{SiO}_2$  骨架粗化, 性能下降。  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米颗粒的加入, 使  $\text{SiO}_2$  纳米颗粒之间的接触部分转变为  $\text{SiO}_2$  纳米颗粒与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米颗粒之间的接触, 阻碍了  $\text{SiO}_2$  纳米颗粒高温下的表面黏性流动, 提高了材料的热稳定性。

### 3.3 纳米超级隔热材料的热导率

采用热流计法测试掺杂纤维和遮光剂的  $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米超级隔热材料室温热导率为  $0.02 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ , 表明掺杂纤维和遮光剂后,  $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米超级隔热材料的强度明显提高, 高温隔热性能显著改善。

## 4 结论

纳米超级隔热材料的隔热性能是由材料的骨架和孔结构特征决定的, 根据纳米超级隔热材料的传热机理和化学制备工艺的可实现性, 开展材料微观结构设计及控制是提高材料隔热性能的一个有效途径。纳米超级隔热材料具有多组分、多尺度结构特征, 发

展多尺度传热模型有助于预测材料的热导率并指导材料结构设计。通过对纳米超级隔热材料的传热机理分析, 提出了纳米超级隔热材料结构设计的一般原则, 实现了对  $\text{SiO}_2$  及  $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米超级隔热材料微观结构的调控, 获得了具有均匀孔结构的纳米超级隔热材料样品, 典型纳米超级隔热材料的室温热导率仅为  $0.02 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。

### 参考文献

- [1] Fricke J, Emmerling A. Aerogels [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1992, 75(8): 2027-2036
- [2] Hrubesh L W. Aerogel applications [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1998, 225: 335-342
- [3] Baetens R, Jelle B P, Gustavsen A. Aerogel insulation for building applications; a state of the art review [J]. Energy and Buildings, 2011, 43: 761-769
- [4] Lu X, Caps R, Fricke J, et al. Correlation between structure and thermal conductivity of organic aerogels [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1995, 188(3): 226-234
- [5] Zeng S Q, Hunt A, Greif R. Geometric structure and thermal conductivity of porous medium silica aerogel [J]. Journal of Heat Transfer, 1995, 177: 1055-1058
- [6] Enguehard F. Multi-scale modeling of radiation heat transfer through nanoporous superinsulating materials [J]. International Journal of Thermophysics, 2007, 28(5): 1693-1717
- [7] Lallich S, Enguehard F, Baillis D. Radiative properties of silica nanoporous matrices [J]. International Journal of Thermophysics, 2008, 29: 1395-1407
- [8] Swimm K, Reichenauer G, H-P Ebert S V. Gas pressure dependence of the heat transport in porous solids with pores smaller than  $10 \mu\text{m}$  [J]. International Journal of Thermophysics, 2009, 30(4): 1329-1342
- [9] Hrubesh L W, Pekala R W. Thermal properties of organic and inorganic aerogels [J]. Journal of Material Research, 1994, 9(3): 731-738

(编辑 任涛)