

低密度二氧化硅气凝胶微观结构与隔热性能表征

孙言 艾素芬* 雷尧飞 沈宇新 宫瑛

(北京卫星制造厂, 北京 100194)

摘要:以正硅酸乙酯为原料,采用溶胶-凝胶法及超临界流体干燥技术制备了密度为 11 kg/m^3 的低密度二氧化硅气凝胶块体材料,并与密度为 25 kg/m^3 和 38 kg/m^3 的二氧化硅气凝胶块体材料进行性能对比。采用扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、BET等检测方法对样品的微观结构进行表征,对比了不同密度低密度气凝胶的微观结构,并测试了不同温度下的导热系数。结果表明:相比于密度更大的气凝胶材料, 11 kg/m^3 低密度气凝胶具有更为纤细的骨架结构和更大的孔洞尺寸,以及较小的比表面积,室温条件下具有最大的导热系数;在气凝胶密度小于 40 kg/m^3 的范围内,呈现出密度越小,导热系数越大的规律。

关键词:低密度;气凝胶;微观结构;隔热性能

中图分类号: TB321 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2018.01.007

引言

气凝胶是由胶体粒子或高聚物分子相互聚集构成的纳米多孔网络结构,并在孔隙中充满气态介质的高分散、轻质、多孔、非晶态固体材料。组成凝胶的基本粒子直径和孔洞尺寸均在纳米量级,因此具有密度低(可低至 0.003 g/cm^3)、孔隙率高($80\% \sim 99.8\%$ 以上)、比表面积大(可达 $800 \sim 1000\text{ m}^2/\text{g}$ 以上)的特点。由于该材料内的孔径($< 50\text{ nm}$)小于空气分子的平均自由程(70 nm),且固体含量非常低,能有效地抑制气态热传导和固态热传导,从而使气凝胶在室温下具有极低的导热系数(可达 $0.013\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$)^[1]。

因具有优异的隔热性能,气凝胶作为保温隔热材料广泛应用于航空航天、建筑、石油热力等各个领域^[2]。目前工程上应用技术最为成熟的是密度约为 100 kg/m^3 的气凝胶,而对于轻量化程度要求极高的航空航天领域,需要在满足隔热性能的前提下,制备低密度($< 40\text{ kg/m}^3$)的气凝胶复合材料以满足使用需求,因此制备密度更低的气凝胶块体材料很有

必要。

近年来国内外学者已经对低密度气凝胶的微观结构进行了研究。Tillotson等^[3]成功制备了密度为 $3 \sim 80\text{ kg/m}^3$ 的二氧化硅气凝胶材料,透射电镜图像显示其拥有聚合链状结构,平均链径 $2 \sim 3\text{ nm}$,链长约 15 nm 。Kocon等^[4]研究了不同原料配比对气凝胶性能的影响,指出控制老化和超临界干燥过程中的体积收缩是制备超低密度气凝胶的关键,并最终利用超临界乙醇干燥制备了密度为 3 kg/m^3 、透明、不开裂的气凝胶。Xu等^[5]制备了密度小于 5 kg/m^3 的气凝胶,其微观形貌分析结果显示,气凝胶颗粒直径约为 13 nm ,孔径 $1 \sim 10\text{ nm}$,比表面积为 $339\text{ m}^2/\text{g}$ 。王珏等^[6]采用二步法,经超临界 CO_2 干燥制备了密度小于 10 kg/m^3 的气凝胶,并与一步法制备的气凝胶微观结构进行比较,结果表明二步法制备的气凝胶的网络结构更纤细,微孔分布较均匀,因此能够形成超低密度气凝胶。但以上研究主要集中在低密度气凝胶的制备工艺及微观结构分析上,而对低密度气凝胶的微观结构与隔热性能间的关系缺乏进一步的探究。

本文使用酸碱两步催化的溶胶-凝胶法以及超临界 CO_2 干燥法制备了密度为 11 kg/m^3 的气凝胶块体材料,并与密度为 25 kg/m^3 和 38 kg/m^3 的气凝胶块体材料的性能进行对比,对其微观结构、导热系数

收稿日期: 2017-10-27

第一作者: 男,1993年生,硕士生

* 通讯联系人

E-mail: sufesai529s@163.com

进行表征,以探求密度为 11 kg/m^3 的低密度气凝胶微观结构与隔热性能之间的关系。

1 实验部分

1.1 实验原料

正硅酸乙酯 (TEOS), 甲基三甲氧基硅烷, 分析纯, 湖北兴银河化工有限公司; 无水乙醇, 氨水, 乙腈, 分析纯, 北京化工厂; 盐酸, 分析纯, 北京世纪科博有限公司。

1.2 低密度气凝胶的制备

以正硅酸乙酯为原料, 首先将 TEOS 与乙醇按照一定的比例混合, 在搅拌下加入一定量的 HCL 催化剂和化学计量比不足的 H_2O , 使体系发生水解反应形成溶胶, 后加入氨水调节体系 pH 至 4 ~ 8, 室温下静置使之形成凝胶。

向醇凝胶中加入一定量的无水乙醇, 老化一段时间后, 将醇凝胶转移到疏水试剂中浸泡 24 h, 后进行溶剂置换, 最后进行超临界干燥, 形成低密度二氧化硅气凝胶的块体材料。

1.3 样品表征

测量气凝胶样品的质量和体积, 计算得到 3 块气凝胶样品的表观密度分别为 11 kg/m^3 、 25 kg/m^3 和 38 kg/m^3 。将 3 块样品按密度依次命名为 LDSA-11, LDSA-25, LDSA-38, 后文中均用此代号表示不同密度的二氧化硅气凝胶样品。

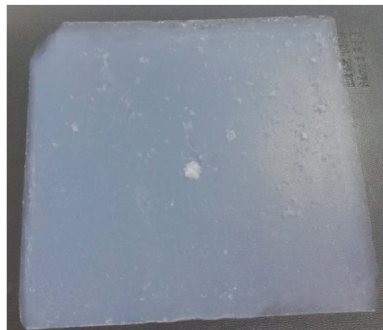
采用场发射扫描电子显微镜 (JEOL JSM-7800F, 日本电子株式会社) 观测不同密度二氧化硅气凝胶的微观结构; 采用高分辨透射电子显微镜 (JEOL JSM-3010, 日本电子株式会社) 观测不同密度气凝胶的纳米结构; 采用 ASAP 2010 型氮吸附仪 (美国 Micromeritics 公司) 测试不同密度气凝胶的孔径分布和比表面积。采用德国耐驰公司的 HFM436 导热系数测量仪测试不同密度二氧化硅气凝胶的导热系数。

2 结果与讨论

2.1 低密度气凝胶的宏观形貌

传统的一步法制得的 SiO_2 气凝胶密度可调范围小 ($50 \sim 250 \text{ kg/m}^3$), 无法制得密度为 10 kg/m^3 的超低密度气凝胶材料。本文以正硅酸乙酯为硅源, 采用二步法催化溶胶-凝胶制备了密度为 11 kg/m^3 、 25 kg/m^3 和 38 kg/m^3 超低密度 SiO_2 气凝胶。图 1 所

示为 3 种密度气凝胶材料的宏观形貌。由图可见低密度气凝胶为完整、透明的块体材料, 外观呈淡蓝色或淡白色, 为气凝胶的典型形貌。



(a) LDSA-11



(b) LDSA-25



(c) LDSA-38

图 1 3 种密度气凝胶的宏观形貌图

Fig. 1 Macromorphology images of silica aerogels with three different densities

2.2 低密度气凝胶的微观结构

图 2 所示为 3 种不同密度气凝胶的 SEM 形貌图。由图可知低密度气凝胶具有细长链状的骨架结构。对于 LDSA-11, 其骨架颗粒之间的堆积较为稀疏, 骨架间的孔洞尺寸明显较 LDSA-25 和 LDSA-38 大, 并存在较多的尺寸大于 50 nm 的大孔 (图 2 (a))。对于 LDSA-25, 其三维网络结构较为均匀, 骨架尺寸较细, 但大孔的数量明显少于 LDSA-11 (图 2 (b))。对于 LDSA-38, 其骨架尺寸较粗, 但孔洞较前两者更为细小、密集 (图 2 (c))。结果表明,

对于密度更低的气凝胶,其骨架颗粒间的堆积更加稀疏,而孔洞尺寸则相对较大。

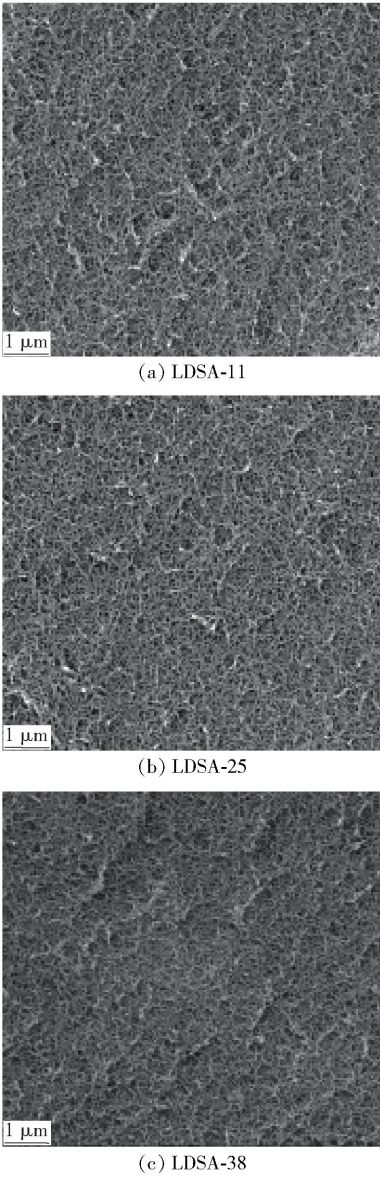


图 2 3 种密度气凝胶的 SEM 形貌图

Fig. 2 SEM images of silica aerogels with three different densities

图 3 所示为 3 种不同密度气凝胶的 TEM 形貌图。由图可知,LDSA-11 的骨架尺寸在 3 ~ 4 nm 左右,LDSA-25 的骨架尺寸在 3 ~ 6 nm 左右,LDSA-38 的骨架尺寸在 4 ~ 7 nm 左右。骨架尺寸呈现出随气凝胶密度增加而增加的趋势。由于气凝胶的密度主要受到单位体积内容胶颗粒堆积结构的影响,对于 LDSA-11,其单位体积内容胶颗粒较少,溶胶颗粒倾向于形成较为稀疏的堆积方式,因此溶胶颗粒间形成的孔隙较大,骨架链的交联点也较少(图 3

(a))。对于 LDSA-25 和 LDSA-38,其单位体积内的溶胶颗粒数量增加,胶体粒子倾向于形成更加紧密的堆积结构,因此会出现骨架尺寸更粗、孔隙更小的结构(图 3(b)、(c))。

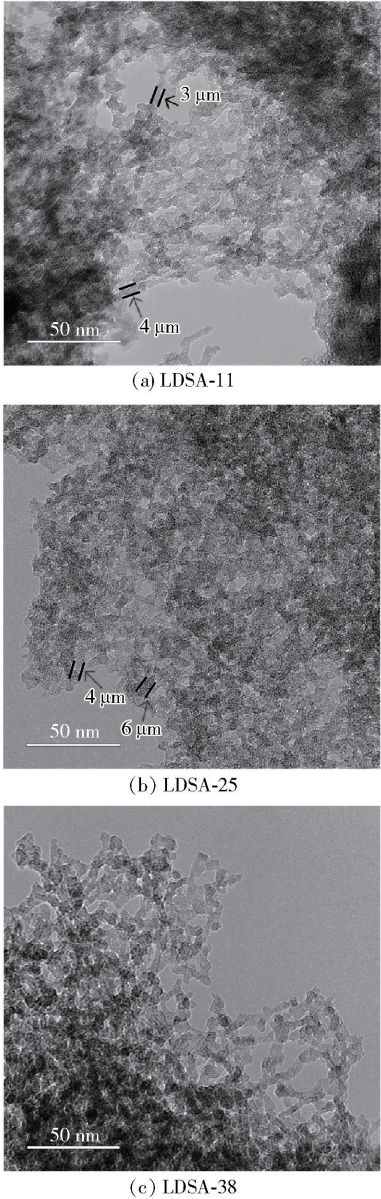


图 3 3 种密度气凝胶的 TEM 形貌图

Fig. 3 TEM images of silica aerogels with three different densities

2. 3 低密度气凝胶的吸附特性及孔结构

图 4 为不同密度二氧化硅气凝胶的吸附-脱附曲线。3 条吸附等温线均属于第 IV 类型,是典型多孔材料的物理吸附曲线。在低压区,曲线反映了微孔填充现象,表现为吸附量的上升;在高压区,曲线反映了中孔和大孔的毛细凝聚现象,表现为出现了吸附回滞环;相对压力继续升高,介孔的毛细凝聚填

满后,吸附形成了多分子层,最终由于吸附质在孔中充满,吸附量不再增加^[7]。LDSA-11 由于具备较多的大孔,在高压区的吸附量高于另外两种密度的气凝胶样品,其回滞环根据国际纯粹与应用化学联合会(IPUAC)的分类属于 H2(b) 型回滞环,反映出 3 种低密度气凝胶均为介孔材料,其结构可能包括典型的“墨水瓶”型孔、孔径分布不均的管型孔和密堆积球形颗粒间隙孔等^[8]。

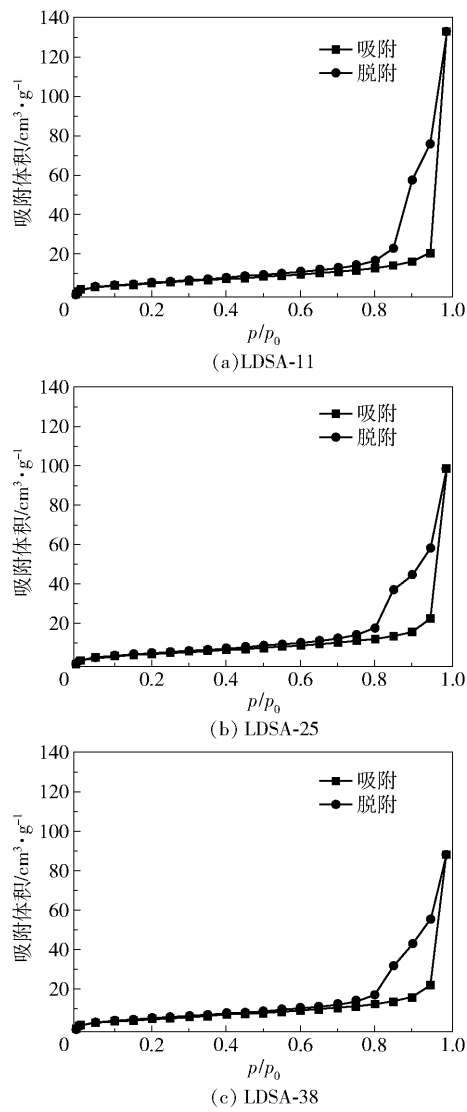


图 4 3 种密度气凝胶的氮气吸附-脱附曲线

Fig.4 N₂ adsorption and desorption isotherms of silica aerogels

根据 BET 法计算低密度气凝胶样品的比表面积,根据 BJH 法计算介孔材料的孔结构。图 5 为不同密度二氧化硅气凝胶的孔径分布曲线。结果显示:LDSA-11 的孔径尺寸主要分布在 10 ~ 30 nm 之间,50 nm 以上的大孔所占比例高于另两种密度较

高的气凝胶。LDSA-25 和 LDSA-38 的孔径尺寸分布情况大体一致,主要分布在 8 ~ 20 nm 之间,但密度为 38 kg/m³的气凝胶其尺寸在 5 nm 以下的小孔所占的比例更高。

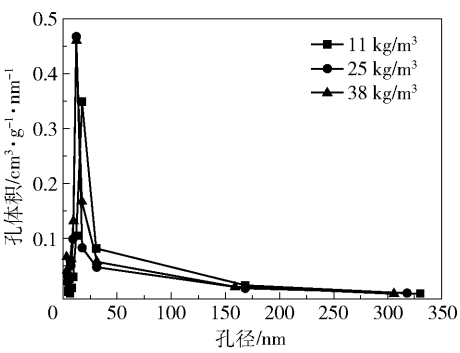


图 5 3 种密度气凝胶的孔径分布曲线

Fig.5 Pore diameter distribution of silica aerogels

表 1 为 3 种密度气凝胶比表面积、平均孔径及平均孔体积的数据。结合表 1 进一步分析,对于 LDSA-11,其平均孔径约为 47 nm,平均孔体积约为 7.6 cm³/g,比表面积约为 648 m²/g;而对于 LDSA-25 和 LDSA-38,其平均孔径分别约为 34 nm、31 nm,平均孔体积分别约为 7.1 cm³/g 和 6.0 cm³/g,明显低于 LDSA-11。这表明低密度气凝胶中的大孔比例随着气凝胶密度的降低而升高。同时 LDSA-25 和 LDSA-38 的平均比表面积分别约为 698 m²/g 和 927 m²/g,呈现出随着气凝胶密度的增加而升高的趋势。由于小孔对于比表面积的贡献更大,进一步表明了密度相对更低的气凝胶中含大孔比例更高。

表 1 3 种密度气凝胶的比表面积、平均孔径和孔体积

Table 1 Surface area, average pore size and pore volume of silica aerogels

气凝胶	比表面积/ m ² ·g ⁻¹	平均 孔径/nm	平均孔体积/ cm ³ ·g ⁻¹
LDSA-11	647.738	47.191	7.642
LDSA-25	698.077	34.118	7.128
LDSA-38	926.622	30.796	5.954

2.4 低密度气凝胶的隔热性能

使用导热系数测试仪分别测试 3 种密度气凝胶在常压,温度 25 ℃、40 ℃ 和 70 ℃ 下的导热系数,结果见图 6。图 6 显示,LDSA-11 在 25 ℃、40 ℃ 和 70 ℃ 下的导热系数分别为 0.038 W/(m·K)、0.045 W/(m·K) 和 0.058 W/(m·K);LDSA-25 在 25 ℃、40 ℃ 和 70 ℃ 下的导热系数分别为 0.030 W/(m·K)、

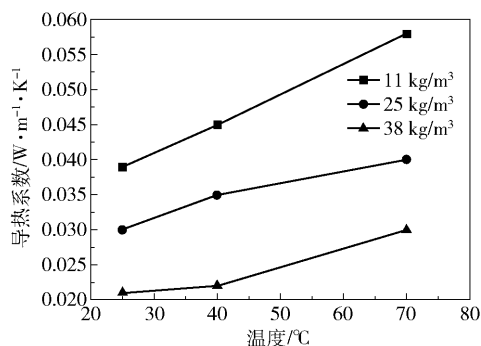


图 6 3 种密度气凝胶在不同温度下的导热系数变化曲线

Fig. 6 Thermal conductivity curves of silica aerogels under different temperatures

0.035 W/(m·K) 和 0.040 W/(m·K); LDSA-38 在 25 °C、40 °C 和 70 °C 下的导热系数分别为 0.021 W/(m·K)、0.022 W/(m·K) 和 0.030 W/(m·K)。由结果可知:在气凝胶密度小于 40 kg/m³ 的范围内,对于同种密度的气凝胶,其导热系数随着温度的升高而单调增加。对于不同密度的气凝胶,其导热系数随着气凝胶密度的增加而单调降低,在该密度范围内导热系数不存在极低值,即密度越大,同等温度条件下导热系数越低。

物体的导热主要由固相热传导、气相热传导和辐射传热组成。辐射传热与温度的四次方成正比,室温条件下,辐射传热可以忽略不计。因此,在相同温度下,3 种不同密度的气凝胶的导热系数主要由固相热导率和气相热导率共同决定。气凝胶的密度越低,作为固态热传导桥梁的 SiO₂ 骨架越细小,骨架链的交联点也相应较少,对于固态热传导的限制能力越强,因此固相热导率越低。而对于密度更低的气凝胶,其孔径尺寸相对更大,大孔所占比例较高,更有利于气体分子的对流传热,因此其气相热导率越高。对于密度小于 40 kg/m³ 的气凝胶,其固体所占含量很少 (< 2%),且骨架尺寸很小 (3 ~ 7 nm),固相热导率极低,气相热导率占主导因素。

因此,在气凝胶密度小于 40 kg/m³ 的范围内,密度相对较大、具有更小孔尺寸结构的气凝胶有着更低的导热系数。这种效应在高温下,伴随着气体分子运动加速体现得更为明显。在 70 °C 条件下, LDSA-11 的导热系数上升趋势最明显,相对于室温导热系数增加了 0.019 W/(m·K),而 LDSA-25 和 LDSA-38 在 70 °C 的导热系数相对于室温分别增加了 0.010 W/(m·K) 和 0.009 W/(m·K)。该结果进一步表明较少的大孔数量有利于抑制气体的对流热

传导,从而使密度更高的气凝胶获得更低的导热系数。

3 结论

(1) 相比较于 LDSA-25 和 LDSA-38, LDSA-11 具有更为纤细的骨架结构和更大的孔洞尺寸以及更小的比表面积。

(2) 在密度小于 40 kg/m³ 的范围内,呈现出气凝胶密度越低,导热系数越大的趋势。相对于密度更大的气凝胶材料, LDSA-11 的室温导热系数最大,同时随着温度从 25 °C 升高至 70 °C, LDSA-11 还具有最大的导热系数增长幅度。

因此,对于 LDSA-11,为了获得与高密度气凝胶相同的隔热性能,还需通过结构调控以及增加红外遮光等方式,降低其导热系数。

参考文献:

- [1] Hüsing N, Schubert U. Aerogels—airy materials: chemistry, structure, and properties [J]. Angewandte Chemie International Edition, 1998, 37: 22–45.
- [2] Du A, Zhou B, Zhang Z H, et al. A special material or a new state of matter: a review and reconsideration of the aerogel [J]. Materials, 2013, 6: 941–968.
- [3] Tillotson T M, Hrubesh L W. Transparent ultralow-density silica aerogels prepared by a two-step sol-gel process [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1992, 145: 44–50.
- [4] Kocon L, Despetis F, Phalippou J. Ultralow density silica aerogels by alcohol supercritical drying [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1998, 225: 96–100.
- [5] Xu C, Shen J, Zhou B. Ultralow density silica aerogels prepared with PEDS [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2009, 355: 492–495.
- [6] 王珏, 黎青, 沈军, 等. 二步法制备超低密度 SiO₂ 气凝胶 [J]. 原子能科学技术, 1996, 30(1): 41–45.
Wang J, Li Q, Shen J, et al. Ultralow density SiO₂ aerogel prepared by a two-step sol-gel process [J]. Atomic Energy Science and Technology, 1996, 30(1): 41–45. (in Chinese)
- [7] 吴越. 应用催化基础 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2009: 410–414.
Wu Y. Basis of applied catalysis [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2009: 410–414. (in Chinese)
- [8] 辛勤, 罗孟飞. 现代催化研究方法 [M]. 北京: 科学出版社, 2009: 10–16.
Xin Q, Luo M F. Modern catalytic methods [M]. Beijing: Science Press, 2009: 10–16. (in Chinese)

Micro-structure and thermal insulation performance characterization of low density SiO₂ aerogel

SUN Yan AI SuFen* LEI YaoFei SHEN YuXin GONG Xu

(Beijing Spacecrafts, Beijing 100194, China)

Abstract: SiO₂ aerogel with the density of 11 kg/m³ was prepared by sol-gel method and supercritical drying technique from tetraethoxysilane (TEOS). To compare the properties of the low-density SiO₂ aerogel of 11 kg/m³, SiO₂ aerogels of 25 kg/m³ and 38 kg/m³ were prepared at the same time, respectively. Scanning electron microscopy (SEM)、transmission electron microscope (TEM) and multipoint Brunauer-Emett-Teller (BET) method were used to characterize the porous morphology and structure of the three samples and the thermal conductivities were also measured. The results demonstrated that comparing with SiO₂ aerogels with higher densities, the sample of 11 kg/m³ possessed thinner skeleton structure and bigger holes. Therefore, it got the higher thermal conductivity. Within the density of less than 40 kg/m³, it shows the tendency that the thermal conductivity increases as the aerogel density decreases.

Key words: low density; silica aerogel; micro-structure; thermal insulation performance

(责任编辑:吴万玲)