

引用格式:艾素芬,孙言,雷尧飞,等.低密度气凝胶的高温结构变化及其耐温性研究[J].北京化工大学学报(自然科学版),2019,46(1):63-68.

AI SuFen, SUN Yan, LEI YaoFei, et al. Characterization of the high-temperature resistance performance of silica aerogels with different densities[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science), 2019, 46(1): 63 - 68.

低密度气凝胶的高温结构变化及其耐温性研究

艾素芬 孙言 雷尧飞 沈宇新 宫 珣

(北京卫星制造厂有限公司, 北京 100190)

摘 要:以正硅酸乙酯为原料,采用二步法制备了密度为 30 kg/m^3 的二氧化硅低密度气凝胶块体材料。将低密度气凝胶分别在 $100, 400, 600, 700, 800, 900, 1000^\circ\text{C}$ 下处理后,使用扫描电子显微镜(SEM)、氮吸附等手段表征高温下低密度气凝胶微观结构变化趋势,并与同等条件下处理的密度为 100 kg/m^3 气凝胶的比表面积进行对比。结果表明:在处理温度超过 700°C 后,低密度气凝胶比表面积出现明显下降,纳米多孔结构出现收缩和坍塌,因此其高温耐受温度为 700°C 。虽然密度为 30 kg/m^3 的二氧化硅气凝胶材料具有更为纤细的网络结构和更高表面活性的纳米组成颗粒,但是由于高温下纳米颗粒反应收缩程度大于纳米颗粒尺寸效应,其表现出与 100 kg/m^3 密度的气凝胶材料相同的耐温性。

关键词:气凝胶;溶胶-凝胶;耐高温性能

中图分类号: TC31 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2019.01.010

引 言

气凝胶是由胶体粒子构成的纳米多孔性固体材料,具有高比表面积和高孔隙率,密度可低至 3 kg/m^3 。气凝胶的室温导热系数最低仅为 $0.014 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,是目前隔热性能最好的固体材料。由于其轻质、高效的隔热特点,气凝胶越来越广泛地应用于航天航空飞行器以及民用领域^[1-2]。

航天器要求隔热材料越轻越好,目前使用最为广泛、制备技术最为成熟的二氧化硅气凝胶密度为 $100 \sim 120 \text{ kg/m}^3$ 。相较于传统的聚酰亚胺泡沫和聚氨酯泡沫(密度 $40 \sim 60 \text{ kg/m}^3$)^[3-4],气凝胶因密度较大而在航天器上的应用受到了极大的限制。因此研制低密度、高效隔热的气凝胶材料是航天器工程应用研究的重点方向。

对于低密度气凝胶的研制,美国最早实现了制备技术的突破。Tillotson 等^[5]使用二步法成功制备

了密度低于 3 kg/m^3 的二氧化硅气凝胶材料。Shen 等^[6]使用该方法制备了密度小于 10 kg/m^3 的气凝胶,发现相比于一步法制备的气凝胶,所制备的低密度气凝胶的网络结构更为纤细,微孔分布更为均匀。但上述研究均集中在制备方法和纳米结构的控制上,对于低密度气凝胶高温下的结构变化和性能缺乏进一步的探索。

本文使用二步法的溶胶-凝胶技术制备了 30 kg/m^3 的低密度气凝胶块体材料;为探索低密度气凝胶在高温领域取代高密度气凝胶的可能性,将低密度气凝胶材料在不同温度下进行加热处理,使用扫描电子显微镜和氮吸附等手段表征其微观结构的变化,并与高密度气凝胶的比表面积变化进行对比,分析其耐高温性。

1 实验部分

1.1 实验原料

正硅酸乙酯 TEOS,杭州硅宝有限公司;碱性催化剂氨水,北京化工厂;去离子水,自制。

1.2 低密度气凝胶的制备

低密度气凝胶的制备方法见文献[6],大致过程如下:首先以正硅酸乙酯 TEOS 为原料,在 TEOS

收稿日期:2018-04-30

基金项目:国家自然科学基金(51761145103)

第一作者:女,1979年生,博士,研究员

E-mail: sufenai529s@163.com

与 H_2O 物质的量比化学计量比不足(1:1.3)的条件下,进行加热回流反应;待 TEOS 发生充分水解后,在氨水碱性催化条件下快速凝胶;二氧化硅湿凝胶经超临界 CO_2 干燥后,形成低密度 SiO_2 气凝胶的块体材料。

由于低密度气凝胶密度较低,无法使用排水法测量。对于气凝胶的密度测试,首先将气凝胶切割为规则形状,测量质量和体积数据,以此计算得到气凝胶的密度为 30 kg/m^3 。为了对比低密度气凝胶的高温结构变化,制备了密度为 100 kg/m^3 的高密度气凝胶块体材料,并在同等条件下进行高温处理,作为氮气吸附表征的样品。

1.3 气凝胶的高温处理

将低密度和高密度的气凝胶材料切成规则形状的块体,首先将马弗炉以一定的速度升温至 100、400、600、700、800、900、1 000 $^\circ\text{C}$ 后,将气凝胶放入坩埚中,再放入马弗炉中加热处理,后取出放入密封袋中保存待用。

1.4 测试与表征

采用 ASAP 2010 型氮吸附仪(美国麦克仪器公司)测试不同温度下处理的气凝胶的孔径分布和比表面积。首先将气凝胶在自封袋中碾压为粉末,在测试设备中经过 300 $^\circ\text{C}$ 脱气处理后,进行吸附-脱附曲线、孔径分布及比表面积的测试。

使用高分辨透射电子显微镜(JEOL JSM-3010, 日本电子株式会社)测试低密度和高密度气凝胶材料的纳米结构。制样时,用铜网微栅支持膜从气凝胶样品的新制断面上粘取少量微粒,放置于高分辨透射电镜中,进行微观结构观察。

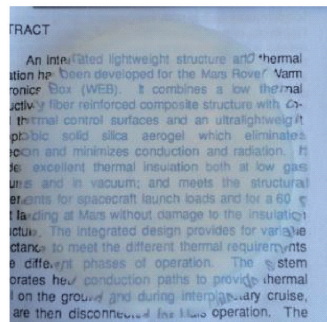
在场发射扫描电子显微镜(JEOL JSM-7800F, 日本电子株式会社)下观测不同温度处理的气凝胶微观结构的变化。测试电压 5.0 kV。

2 结果与讨论

2.1 低密度气凝胶的微观结构

密度为 30 kg/m^3 和 100 kg/m^3 的二氧化硅气凝胶如图 1 所示。可以看出,两种密度的气凝胶材料均为透明、完整的块体材料,内部无裂纹,且具有良好的透明度。

图 2 为低密度(30 kg/m^3)气凝胶和高密度气凝胶(100 kg/m^3)的透射电子显微镜照片。从测试结果可知,高密度气凝胶为明显的珍珠链状结构,骨架粗细为 8~10 nm 左右;而低密度气凝胶的骨架尺寸



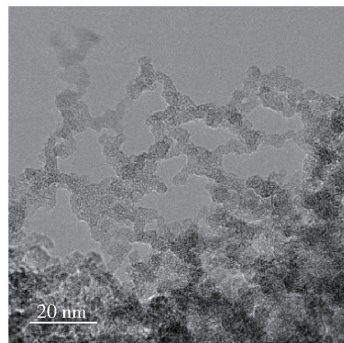
(a) 密度 30 kg/m^3



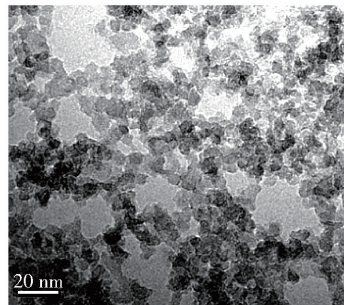
(b) 密度 100 kg/m^3

图 1 二氧化硅气凝胶照片

Fig. 1 Photographs of the silica aerogel



(a) 密度 30 kg/m^3



(b) 密度 100 kg/m^3

图 2 二氧化硅气凝胶的透射电子显微镜图片

Fig. 2 TEM micrographs of the silica aerogel

在 2~4 nm,具有更小的纳米颗粒组成。由于纳米尺寸的表面和界面效应,分析认为低密度(30 kg/m^3)气凝胶应具有更高的表面活性^[7]。

2.2 高温处理后低密度气凝胶的外观变化

图 3 为低密度气凝胶经过 100、400、600、700、900 和 1 000 ℃ 处理后的图片。可以看出：经过 100 ℃ 和 400 ℃ 处理后的气凝胶其表面并未发生明显变化，结构组织未改变，颜色透明；600 ℃ 处理后的气凝胶表面有轻微裂纹产生，颜色保持透明；700 ℃ 处理后的气凝胶表面有深度裂纹，内部裂纹进一步扩大，但仍然保持气凝胶的典型颜色；900 ℃ 处理后的气凝胶表面发生弯曲，变形严重，且表面大幅度开裂；1 000 ℃ 处理后的气凝胶尺寸严重缩小，表面缩合为白色块体材料，且开裂严重，有深度裂痕，不再具有气凝胶的典型结构。

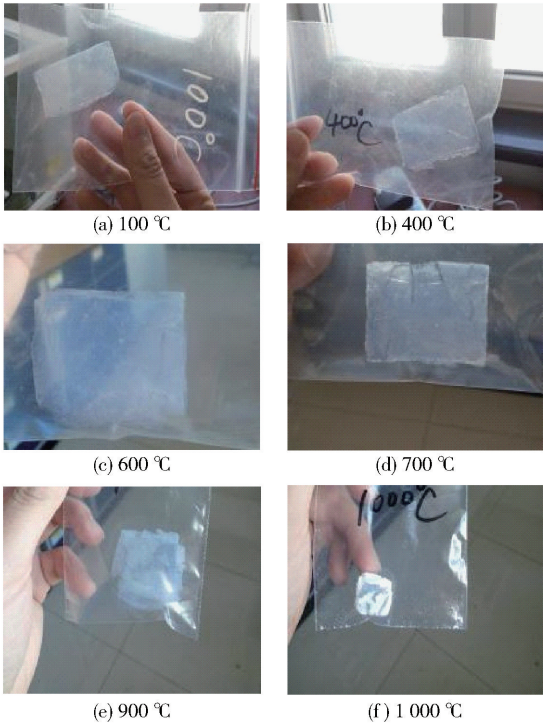


图 3 密度为 30 kg/m³ 的二氧化硅气凝胶不同温度处理后的图片

Fig. 3 Photographs of low-density silica aerogel treated at different temperatures

在高温处理前后，使用高精度分析天平对低密度气凝胶试样称重，并将处理前后的质量差除以初始质量获得失重率数据（表 1）。结果表明，随着温度的上升，低密度气凝胶失重率不断增加，从 100 ℃ 的 0.56% 增加至 1 000 ℃ 时的 23.19%。在 0 ~ 400 ℃ 区间，气凝胶材料热失重率逐步上升，从 0.56% 上升到 3.05% 左右。100 ℃ 温度范围内主要失重成分为水，说明低密度气凝胶多孔材料具有一定的吸湿性；400 ℃ 温度范围内主要失重成分为未反应完全的小

分子和表面的—Si—OCH₃疏水基团；对于 600 ~ 700 ℃ 的温度区间，低密度气凝胶的热失重维持在 11.12% ~ 12.13%，是气凝胶主体结构在高温下的局部缩合反应，气凝胶材料结构发生较为微小的变化的结果；而在 900 ~ 1 000 ℃ 温度范围内，低密度气凝胶的热失重率出现较大幅度的增加，也与气凝胶在该温度下的外观观测结果一致，说明出现了大量的 Si—O—缩合反应，导致气凝胶颗粒团聚和微观结构的坍塌。

表 1 低密度气凝胶高温处理后的失重数据
Table 1 Mass loss of low-density aerogel treated at different temperatures

加热温度/ ℃	初始质量/ g	处理后 质量/g	质量差/ g	失重率/ %
100	0.5999	0.5966	0.0033	0.56
400	0.4520	0.4382	0.0138	3.05
600	0.7171	0.6373	0.0797	11.12
700	0.7554	0.6637	0.0917	12.13
900	0.7531	0.6480	0.1050	13.95
1000	0.8476	0.6510	0.1966	23.19

2.3 高温处理后低密度气凝胶的微观结构

为了研究低密度气凝胶在不同温度区间的结构形式变化，选取低密度气凝胶未处理和经 100、400、600、800 和 1 000 ℃ 处理 0.5 h 后的样品，使用透射电子显微镜观测其微观结构。为了更直观地对比不同加热温度的处理效果，图片选取相同的标尺 100 nm。由图 4 可知，对于未处理、100 ℃ 和 400 ℃ 温度处理的样品，低密度气凝胶材料结构形态相同，小部分的孔洞尺寸大于 100 nm，大部分孔洞尺寸分布于 30 nm 左右，因此认为在 400 ℃ 以及低于 400 ℃ 的温度下处理时（图 4(a) ~ (c)），气凝胶的微观结构几乎未发生变化。经 600 ℃ 高温处理（图 4(d)）后，气凝胶的大孔结构和小孔结构略有收缩，但是仍可观察到明显的三维纳米结构。在 800 ℃ 的处理条件下（图 4(e)），气凝胶的纳米颗粒在高温下发生明显的收缩、团聚，但仍可见明显的小孔洞结构。当加热温度升至 1 000 ℃ 时（图 4(f)），气凝胶团聚明显，形成致密化大块体结构，孔洞完全消失，不具有气凝胶的典型三维多孔结构。因此，低密度气凝胶耐温范围应为 600 ~ 800 ℃。

2.4 高温处理后低密度气凝胶的吸附-脱附曲线

由于低密度气凝胶在 400 ℃ 处理之前微观结构

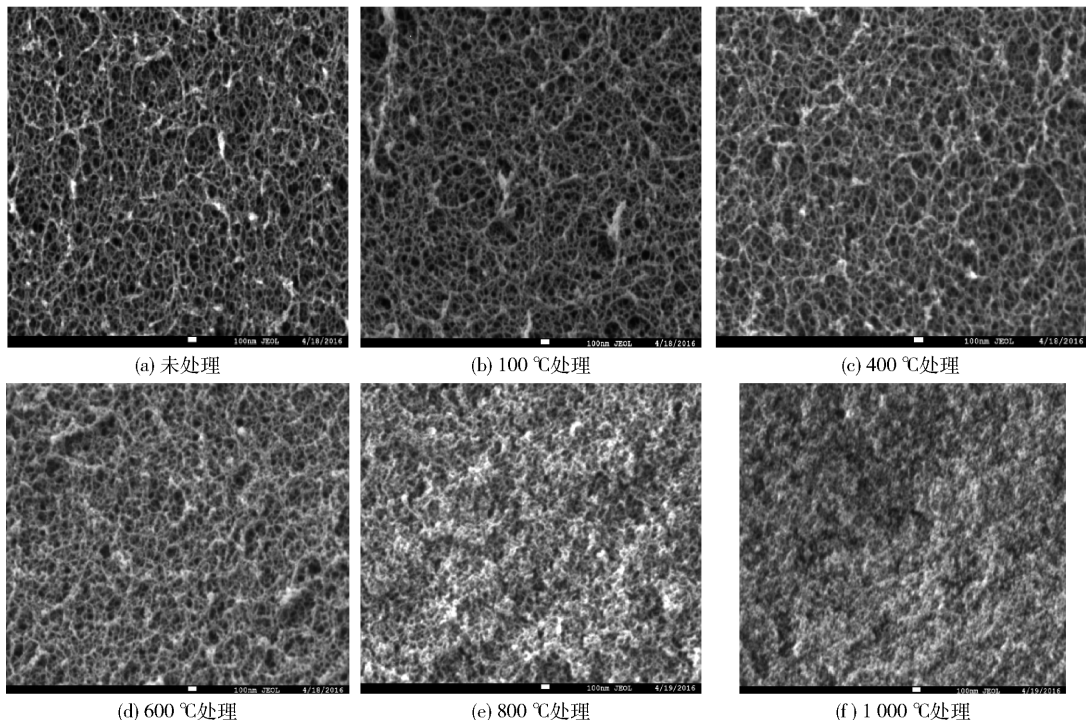


图4 低密度气凝胶不同温度处理后的 TEM 图

Fig. 4 TEM micrographs of low-density silica aerogel heated at different temperatures

变化较小,因此选取 400、600、700、800 和 900 °C 下的吸附-脱附曲线进行对比(图 5)。未处理的低密度二氧化硅气凝胶吸附-脱附曲线属于 IV 类型,是典型的多孔材料物理吸附曲线,表现出明显的回滞环结构,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,说明低密度气凝胶为介孔材料。随着处理温度升高,相比于未经高温处理的气凝胶,吸附-脱附曲线中氮气最大吸附量呈现先增大后减小的趋势,在 400 °C 处理后达到最大值,之后随着处理温度的升高最大吸附量下降,这与气凝胶在不同温度处理下的微观结构变化有关。在 400 °C 处理后,气凝胶中的少量大孔结构有一定程度的收缩而变成中微孔,因而氮气吸附量增加。随着处理温度升高至 600、700、800 和 900 °C,在高温加热条件下 Si—O—键不断反应收缩烧结,气凝胶的纳米颗粒会不断团簇收缩并团聚,最终在密度达到烧结密度的 50% 时多孔结构坍塌,此时气凝胶的大孔结构逐渐消失,出现小孔结构,因而气凝胶的氮气吸附量在 900 °C 时达到极低值。

2.5 高温处理后低密度气凝胶的孔径分布

采用 BET 测试结果计算低密度气凝胶样品的比表面积,后采用 Barret-Joyer-Halenda (BJH) 法分析介孔材料的孔径分布,进一步验证气凝胶纳米结构

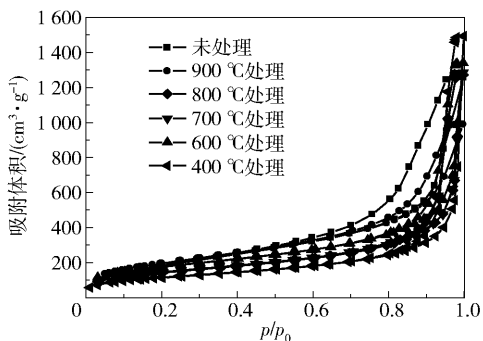


图5 不同温度处理的低密度气凝胶吸附-脱附曲线
Fig. 5 N₂ adsorption and desorption isotherms of the silica aerogel treated at different temperatures

在高温处理下的变化。由 2.3 节 SEM 结果可知,气凝胶的微观结构在 400 °C 以下未发生变化,因此在室温至 400 °C 温度范围内,选取未处理和 400 °C 处理的气凝胶孔径分布为代表。

图 6 显示了未处理以及经 400、600、700、800 和 900 °C 处理气凝胶的孔径分布结果。由图可知,6 种气凝胶的孔隙分布曲线随着温度的升高整体都呈下降趋势;其中,未处理的和 400 °C 处理后的气凝胶的孔径分布大体一致,主要分布在 20 ~ 40 nm 之间,曲线起伏较为一致,孔径均小于空气分子自由程(70 nm);在 600 ~ 800 °C 处理的曲线中,20 ~ 40 nm 间孔径分布峰消失,逐渐出现大孔和小孔结构,孔径

分布曲线几乎重合,说明在该温度区间范围内孔径分布变化较小;在 900 ℃ 条件下,孔径分布曲线中小于 10 nm 和大于 80 nm 的区域内,小孔和大孔所占比重增加,气凝胶结构在该温度范围内不断发生收缩,由中孔结构彻底发展为小孔和大孔结构。

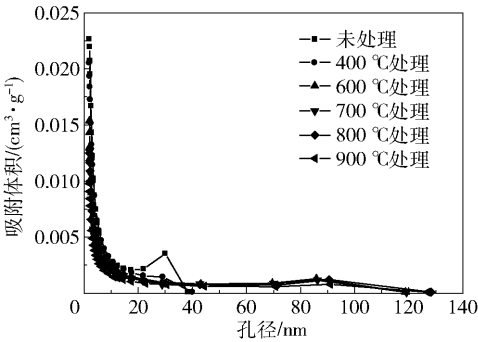


图 6 高温处理后低密度气凝胶的孔径分布变化

Fig. 6 Pore diameter distribution of the low-density aerogels after heating at high temperature

2.6 高温处理后低密度气凝胶和高密度气凝胶的比表面积对比

不同温度下处理的 30 kg/m³ 二氧化硅气凝胶比表面积测试结果见表 2,并与同等条件下处理的 100 kg/m³ 气凝胶的比表面积测试值进行对比,测试结果变化趋势见图 7。实验结果表明,低密度气凝胶和高密度气凝胶在室温下具有相同范围的比表面积值,均在 750 m²/g 左右。随着处理温度的升高,两种密度的气凝胶比表面积值呈下降趋势。其中在 25 ~ 600 ℃ 范围内两种气凝胶比表面积值变化较小,在 600 ~ 700 ℃ 范围内比表面积出现缓慢的下降。当温度超过 700 ℃,比表面积大幅度下降,其中

表 2 两种密度的气凝胶高温处理后的比表面积

温度/℃	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	
	30 kg/m ³	100 kg/m ³
25	749.1	750
100	766	709
200	756	704
400	805	726
600	754	636
700	717	527
800	645	521
900	562.4	420
1 000	256	283

低密度气凝胶从 717 m²/g 下降为 645 m²/g,气凝胶表面收缩、开裂严重。而当加热温度达到 1 000 ℃ 时,比表面积值分别下降为 256 m²/g 和 283 m²/g。根据上述实验分析结果,可认为低密度气凝胶的微观结构在 700 ℃ 保持良好,其耐受温度为 700 ℃,与高密度气凝胶的耐受温度相同。

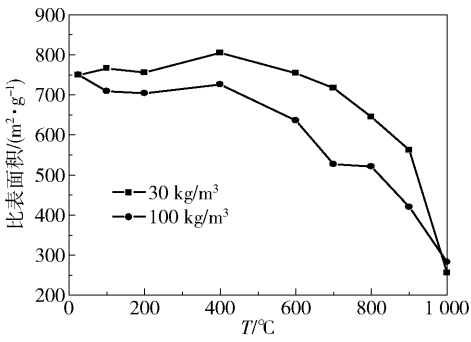


图 7 高温处理后两种密度气凝胶的比表面积变化趋势

Fig. 7 Variation in surface area of two aerogels with different density after heating at high temperature

虽然低密度气凝胶具有更细的链状结构和更小的纳米颗粒尺寸,但低密度气凝胶与高密度气凝胶的基本结构组成相同,均为[SiO₄]四面体结构,每个[SiO₄]的 4 个顶点与相邻的[SiO₄]连接构成三维空间的网状结构。在高温受热时,Si—O—键不断反应缩合,从宏观上出现烧结收缩现象,此时纳米颗粒反应收缩程度大于纳米颗粒尺寸效应。因此,低密度气凝胶表现出与高密度气凝胶相同的耐温性能。

3 结论

密度为 30 kg/m³ 的气凝胶在室温至 400 ℃ 温度范围内,比表面积和微观结构未发生变化;在 400 ~ 600 ℃ 范围内,比表面积出现缓慢下降,孔洞结构略有收缩;在 600 ~ 700 ℃ 时,比表面积维持在 700 m²/g,具有气凝胶的典型结构;当温度超过 700 ℃,比表面积出现大幅度下降。说明低密度气凝胶耐温性可达到 700 ℃,与密度为 100 kg/m³ 的气凝胶材料耐温性相当。

参考文献:

[1] FRICKE J, TILLOTSON T M. Aerogels: production, characterization and applications[J]. Thin Solid Films, 1997, 297(1/2): 212-223.

[2] KOCON L, DESPETIS F, PHALIPPOU J. Ultralow density silica aerogels by alcohol supercritical drying[J].

- Journal of Non-Crystalline Solids, 1998, 225: 96–100.
- [3] SEIBERT H F. Applications for PMI foams in aerospace sandwich structures[J]. Reinforced Plastics, 2006, 50(1): 44–48.
- [4] WHITE S W, KIM S K, BAJAJ A K, et al. Experimental techniques and identification of nonlinear and viscoelastic properties of flexible polyurethane foam[J]. Non-linear Dynamics, 2000, 22(3): 281–313.
- [5] 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.
- [6] DENG Z S, WANG J, WU A M, et al. High strength SiO₂ aerogel insulation[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1998, 225: 101–104.
- [7] GOGOTSI Y. Nanomaterials handbook [M]. 2nd ed. London: CRC Press, 2017.

Characterization of the high-temperature resistance performance of silica aerogels with different densities

AI SuFen SUN Yan LEI YaoFei SHEN YuXin GONG Xu

(Beijing Spacecrafts, Beijing 100190, China)

Abstract: A silica (SiO₂) aerogel with a density of 30 kg/m³ was prepared in a two-step sol-gel process using tetraethoxysilane (TEOS) as a precursor. The porous morphology and structure of the low-density aerogel were characterized by SEM and nitrogen adsorption after heating at 100 °C, 400 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C, 900 °C and 1 000 °C. An aerogel with a higher density of 100 kg/m³ was heated at the same temperatures and characterized by nitrogen adsorption for comparison. The results demonstrated that when the temperature exceeded 700 °C the surface area of the low-density aerogel decreased significantly and the nanostructure contracted and rapidly collapsed, showing that its maximum application temperature is 700 °C. Although the aerogel with a density of 30 kg/m³ possessed a thinner structure and higher surface activity, the contraction resulting from polycondensation of the nanostructure overrode the size effect of nanoparticles, and it showed the same structure and maximum application temperature of 700 °C as the high density aerogel.

Key words: silica aerogel; sol-gel method; high-temperature resistance

(责任编辑:吴万玲)