

SiO₂ 气凝胶结构及其热学特性研究

Structure and Thermal Properties of SiO₂ Aerogels

邓忠生, 魏建东, 王 珏, 沈 军, 周 斌, 陈玲燕

(同济大学波耳固体物理研究所, 上海 200092)

DENG Zhong-sheng, WEI Jian-dong, WANG Jue, SHEN Jun, ZHOU Bin, CHEN Ling-yan

(Pohl Institute of Solid State Physics, Tongji University, Shanghai 200092, China)

[摘要] 以正硅酸四乙酯为硅源, 通过溶胶-凝胶及超临界干燥过程制备了 SiO₂ 气凝胶。用透射电镜、扫描电镜以及孔径分布仪对其结构进行了表征, 并用稳态热线法对其热学特性进行了测试。结果表明: SiO₂ 气凝胶的孔洞大小分布在 5 ~ 70 nm, 峰值在 20 nm 附近, 组成网络的胶体颗粒为 5 ~ 10 nm; 热学测试结果显示 SiO₂ 气凝胶 (100 kg m⁻³) 的热导率在常温常压下为 0.0125 W m⁻¹ K⁻¹。

[关键词] SiO₂ 气凝胶; 溶胶-凝胶; 超临界干燥; 热导率

[中图分类号] O552.5 [文献标识码] A [文章编号] 1001-4381 (1999) 12-0023-03

Abstract: Nano-porous SiO₂ aerogel insulation were prepared via sol-gel process using tetraethoxysilane (TEOS) as the precursor and followed by ethanol supercritical drying. TEM, SEM and pore size distribution techniques were used to characterize the morphology and pore structure of the silica aerogels. The thermal conductivity measurement of the silica aerogels was determined using the transient hot-wire technique. The results show that the pore size is 5 ~ 70 nm, the average pore size (BJH) is about 20 nm, the size of the particles is 5 ~ 10 nm while the thermal conductivity of the silica aerogel (100 kg m⁻³) is 0.0125 W m⁻¹ K⁻¹ at room temperature and 1 atm.

Key words: SiO₂ aerogel; sol-gel; super critical drying; thermal conductivity

SiO₂ 气凝胶是一种轻质纳米多孔材料(其密度可低达 3 kg m⁻³, 孔洞率可高达 99%)^[1~3], 其纤细的纳米多孔网络使其具有优异的保温隔热性能^[4], 它作为一种轻质保温隔热材料在航空航天、化工、冶金、节能建筑等领域具有广泛的应用前景^[5,6]。本文以正硅酸乙酯(TEOS)为硅源制备了 SiO₂ 气凝胶, 用透射电镜(TEM)、孔径分布测试仪对其结构进行了表征, 并用稳态热线法^[7]对其热学性能进行了研究。

1 实验方法

2.1 样品制备

将 TEOS、乙醇、水、HF 以一定的体积比混合, 充分搅拌使其混合均匀, 然后将混合液倒入到一圆柱形塑料容器中, 密封后置于室温下使其成凝胶, 凝胶在 70 老化数日后即可进行超临界干燥。

以乙醇(临界点为 243.1 °C, 6.296 MPa, 0.276 g/cm³)为超临界干燥介质, 先将凝胶放入到高压釜中, 加入适量乙醇, 拧紧高压釜, 升温到乙醇的超临界点后缓慢放气, 放完气后自然降温至室温, 开启高压釜即可得完整无裂纹的 SiO₂ 气凝胶。

2.2 结构表征及热学性能测试

用 ASAP2010 型孔径分布测试仪测试气凝胶的孔径分布、孔体积及比表面积。用高分辨率透射电镜(JEM-200CX)以及扫描电子显微镜(Cambridge S360)观察气凝胶的网络结构。用动态热线测试系统测量 SiO₂ 气凝胶的热学性能。

[收稿日期] 1999-07-27

[基金项目] 国家自然科学基金项目(59802007); 863 基金项目(863-416-3-9)

2 实验结果与讨论

2.1 SiO₂ 气凝胶的结构

图 1 为 SiO₂ 气凝胶的透射电镜照片。可见以 TEOS 为硅源，用溶胶-凝胶法所制备的 SiO₂ 气凝胶的孔洞大小在 5 ~ 30nm 之间，孔径分布较广，组成网络的胶体颗粒为 5 ~ 10nm。图 2 为 SiO₂ 气凝胶的扫描电镜照片。照片显示 SiO₂ 气凝胶中还存有微米级孔隙。

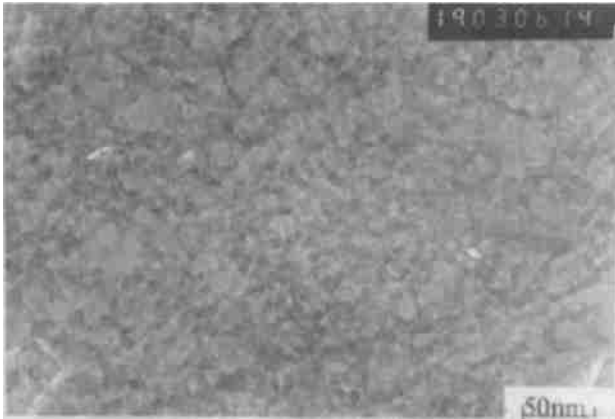


图 1 SiO₂ 气凝胶的 TEM 照片

Fig.1 TEM photograph of silica aerogel

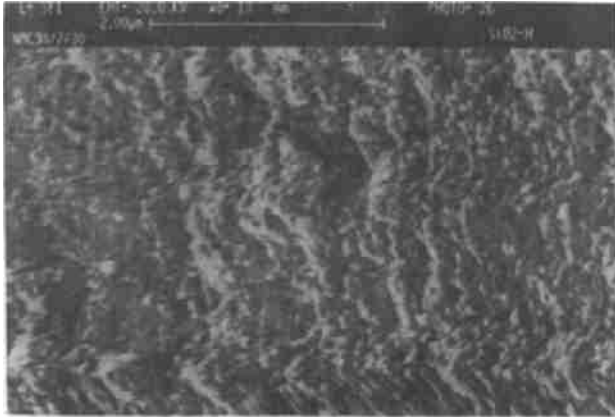


图 2 SiO₂ 气凝胶的 SEM 照片

Fig.2 SEM photograph of silica aerogel

图 3 为 SiO₂ 气凝胶的孔径分布图。可见以 TEOS 为硅源，用溶胶-凝胶法所制备的 SiO₂ 气凝胶的孔洞大小分布在 5 ~ 70nm，峰值在 20nm 附近，随着 SiO₂ 气凝胶密度降低，其孔径分布变宽，峰高变矮。表 1 显示了不同密度 SiO₂ 气凝胶的孔结构数据。由表 1 可知 SiO₂ 气凝胶的比表面积、孔体积以及平均孔径均随密度增加而减小。

2.2 SiO₂ 气凝胶的热学测试

图 4 为 SiO₂ 气凝胶（密度为 100kg/m³）的热导率在室温下随空气气压的变化图。由图可知 SiO₂ 气凝胶的热导率在常温常压下为 0.0125Wm⁻¹K⁻¹，并随着空

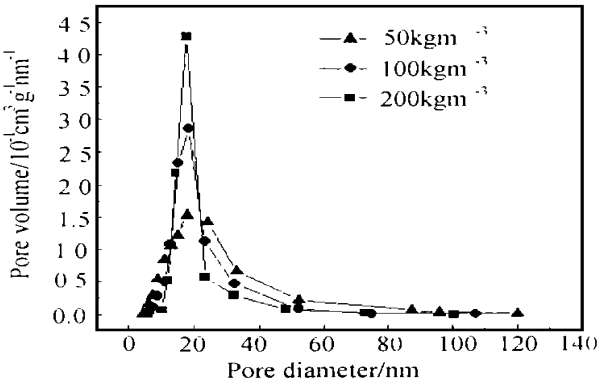


图 3 SiO₂ 气凝胶的孔径分布

Fig.3 Pore size distribution of silica aerogels

表 1 不同密度 SiO₂ 气凝胶的孔结构特性

Table 1 The pore structure properties of silica aerogels

密度 / kgm ⁻³	比表面积 / m ² g ⁻¹	孔体积 / cm ³ g ⁻¹	平均孔径 / nm
50	676.9	4.64	22.3
100	618.2	4.03	19.7
200	423.5	3.76	18.9

气气压降低而减小。图 4 还显示在气压为 1GPa 以及 10GPa 附近出现两个拐点，即 SiO₂ 气凝胶的热导率在气压为 1GPa 以下随气压降低而急剧降低，在气压为 10GPa 以上随气压升高而急剧升高，当气压在 1GPa 和 10GPa 之间时，SiO₂ 气凝胶的热导率变化较平缓。由于气凝胶的热导率由固态热传导_s、气态热传导_g以及辐射热传导_r三部分组成，即 $\lambda = \lambda_s + \lambda_g + \lambda_r$ ，当气压接近于零时，气态热传导_g趋向于零，此时 $\lambda_{vac} = \lambda_s + \lambda_r$ ，图 4 表明密度为 100kg/m³ 的 SiO₂ 气凝胶 λ_{vac} 为 0.0015Wm⁻¹K⁻¹，而单个样品在特定温度下的固态热传导_s以及辐射热传导_r是一定的，故 SiO₂ 气凝胶的气态热传导_g为总热导率与真空条件下的热导率之差，即： $\lambda_g = \lambda - \lambda_{vac}$ ，因此，图 4 也显示了气态热传导与气压的变化关系。由于空气在常压下的平均自由程约为 70nm，与 SiO₂ 气凝胶孔径分布中的大孔尺寸相当，故 SiO₂ 气凝胶气态热传导随气压的降低而急剧降低并在气压为 10GPa 附近出现拐点；通常情况下当气压小于 1GPa 时其气态热传导即可忽略^[8]，但图 4 显示当气压小于 1GPa 时 SiO₂ 气凝胶气态热传导随气压的降低而急剧降低，理论计算表明在 1GPa 附近出现拐点所对应的孔洞尺寸在微米级，这说明 SiO₂ 气凝胶中还存有微米级大孔，这在 SiO₂ 气凝胶的 SEM 照片（图 2）中得到证实。

图 5 为 SiO₂ 气凝胶 (密度为 100kg/m³) 的热导率在常压下随温度的变化图。由图可知纯 SiO₂ 气凝胶的热导率随温度升高而呈指数上升, 经拟合可得纯 SiO₂ 气凝胶的热导率与温度 T (K) 的关系符合以下方程式: $\lambda = 0.018 - 4.44 \times 10^{-5}T + 9.09 \times 10^{-8}T^2$

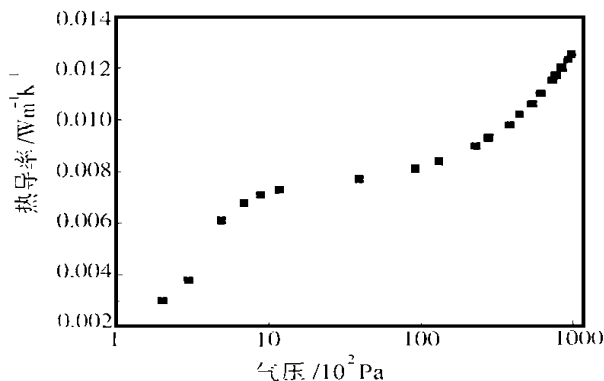


图 4 SiO₂ 气凝胶的热导率随气压的变化图

Fig.4 Variation of the thermal conductivity of the SiO₂ aerogel with air pressure at 300K

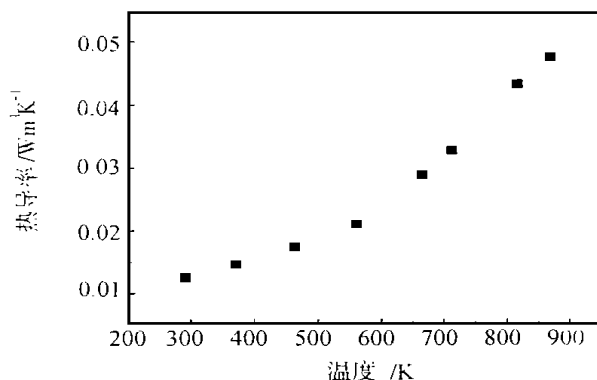


图 5 SiO₂ 气凝胶的热导率随温度的变化图

Fig.5 Variation of the thermal conductivity of the SiO₂ aerogel with temperature at 1 atm

3 结论

以正硅酸四乙酯为硅源, 通过溶胶-凝胶及超临界干燥过程制备了 SiO₂ 气凝胶。透射电镜及孔径分布测试结果表明: SiO₂ 气凝胶的孔洞大小分布在 5~70 nm, 峰值在 20nm 附近, 组成网络的胶体颗粒为 5~10nm; 热学测试结果显示 SiO₂ 气凝胶 (100kgm⁻³) 的热导率在常温常压下为 0.0125Wm⁻¹K⁻¹。

参考文献

- [1] L. Kocon, F. Despetis, J. Phalippou. Journal of Non-Crystal Solids, 1998, 225: 96.
- [2] 邓忠生, 魏建东, 王珏, 沈军, 周斌, 张会林, 陈玲燕. 原子能科学技术, 1999, 33 (4): 29.

- [3] Jue Wang, Jun Shen, Bin Zhou, Zhongsheng Deng, Li Zhao, Lei Zhu, Yufeng Li. NanoStructured Materials, 1998, 10 (6): 909.
- [4] Zhongsheng Deng, Jue Wang, Aimei Wu, Jun Shen, Bin Zhou. Journal of Non-Crystal Solids, 1998, 225: 101.
- [5] L W. Hrubesh. Journal of Non-Crystalline Solids, 1998, 225: 335.
- [6] M. Schmidt, F. Schwertfeger. Journal of Non-Crystalline Solids, 1998, 225: 364.
- [7] 王珏, 吴卫东, 沈军, 陆献平. 物理, 1995, 24 (1): 47.
- [8] J. Wang, J. Kuhn, X. Lu. Journal of Non-Crystalline Solids, 1995, 186: 296.

[作者简介] 邓忠生 (1971-), 男, 讲师, 在职博士生, 从事溶胶-凝胶化学制备气凝胶块体及薄膜研究。联系地址: 上海市同济大学波耳固体物理研究所 (200092), E-mail: Deng-pohk@online.sh.cn.

(上接第 8 页)

3 结论

(1) CuZn 系合金钎料在白口铸铁表面的润湿性明显劣于在钢表面的润湿性; 含 Zn30% 和 38% 的 CuZn 钎料润湿性能最好。

(2) 钎焊接头强度低, 断裂发生在钎料与白口铸铁连接的钎缝界面处。白口铸铁向钎料过度溶解所造成的溶蚀, 是钎料润湿性差和接头强度低的主要原因。

(3) 增大搭接面积, 可保证 BCu62Zn 钎料钎焊白口铸铁与钢的钎缝承受较大的冲击力和剪切力。

参考文献

- [1] 李建桥, 任露泉, 刘朝宗, 陈秉聪. 减粘降阻仿生犁壁的研究 [J]. 农业机械学报, 1996, 27 (2): 1~4.
- [2] Anders W. Schweissen und Lofen bei der Reparatur von Maschinenteilen [J]. Schmelzschweissung, 1931 (8): 209~211.
- [3] 吉林工业大学. 铸铁钎焊新工艺及应用. 焊接, 1977. 5.
- [4] 川腾一郎. 接工学. 朝仓书店, 1972.
- [5] Bredzs N. Schwartzhat, Grain Boundary penetration and Base Metal Erosion in High-Temperature Brazing [J]. Welding Journal, 1962, 41 (3): 129~145.

[作者简介] 任露泉 (1944-), 男, 教授, 博士生导师。联系地址: 吉林工业大学 (130025)