

# 硅酸铝纤维增强纳米孔绝热材料的制备与表征

Preparation and Characterization of Nanoporous Super Insulation  
Materials Reinforced with Aluminum Silicate Fiber

杨海龙,倪 文,梁 涛,徐国强,徐 丽

( 北京科技大学 土木与环境工程学院, 北京 100083)

YANG Hai-long, NI Wen, LIANG Tao, XU Guo-qiang, XU Li

( Civil & Environmental Engineering School, University

of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

摘要: 为解决 SiO<sub>2</sub> 气凝胶质脆的难题, 以正硅酸乙酯为硅源, 采用溶胶-凝胶法和超临界干燥工艺制备了硅酸铝纤维增强纳米孔超级绝热材料, 容重为 74~ 189 kg· m<sup>-3</sup>, 并采用瞬时热带法和 BET 法分别测试了样品的热导率和孔径分布。结果表明, 常温常压热导率为 25. 3~ 30. 5 mW· (m· K)<sup>-1</sup>, 103 kg· m<sup>-3</sup> 典型样品 723 K 时的热导率为 93. 78 mW· (m· K)<sup>-1</sup>, 孔径主要集中在 10~ 20 nm, 并且与 SiO<sub>2</sub> 气凝胶相比具有一定的强度, 因而可用于工程实际, 必将拥有广阔的应用前景。

关键词: 纳米孔; 超级绝热; 硅酸铝纤维

中图分类号: TB321; TU55 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2007) 07-0063-04

**Abstract:** To solve the low strength problem of silica aerogel, the nanoporous super insulation materials, reinforced with aluminum silicate fiber, were prepared from TEOS through sol-gel process and supercritical drying technology. Their bulk densities were 74~189 kg·m<sup>-3</sup>, and their thermal conductivity and pore diameter distribution were measured by using the transient hot-strip and BET methods respectively. The test results indicated that their thermal conductivity is 25.3~30.5 mW·(m·K)<sup>-1</sup> at normal temperature and pressure, the thermal conductivity of the typical sample (103 kg·m<sup>-3</sup>) is 93.78 mW·(m·K)<sup>-1</sup> at 723K and the pore diameter of it is mainly in the range of 10~20 nm. Additionally, these materials have adequate strength compared with silica aerogel, so they can be used in project and have wide application.

**Key words:** nanoporous; super insulation; aluminum silicate fiber

SiO<sub>2</sub> 气凝胶是一种新型轻质纳米多孔材料, 它具有密度低、比表面积大和孔隙率高等优点<sup>[1~3]</sup>, 尤其是极低的热导率和良好的保温绝热性能更是受到研究人员的高度重视, 但是因为质脆而不能将其用于工程实际作为超级绝热材料。因此, 必须对其进行增强增韧的改进以便满足实际需要。本研究采用硅酸铝纤维作为 SiO<sub>2</sub> 气凝胶增强组分制备出了具有实际应用价值且绝热性能优良的纳米孔超级绝热材料, 并对其高温绝热性能的改善提出了方向。

## 1 实验

### 1.1 原料与设备

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, 分析纯, 北京化工厂; 盐酸

(HCl), 分析纯, 北京化工厂; 氨水, 分析纯, 北京益利精细化学品有限公司; 去离子水, 自制; 硅酸铝纤维。

精密电动搅拌器, JJ-60W, 江苏金坛市荣华仪器制造有限公司; 高压釜, FYX, 大连通产高压容器制造有限公司; 电子天平, MP21001, 上海恒平科学仪器有限公司; 刻度尺。

### 1.2 样品制备

采用两步溶胶-凝胶法和超临界干燥工艺制备样品, 具体步骤为: 先将一定比例的 TEOS、无水乙醇、去离子水及 HCl 催化剂混合搅拌一定时间, TEOS 经部分水解和缩聚反应生成了溶胶, 而后加入硅酸铝纤维和适量的氨水催化剂, 室温下静置经进一步缩聚反应成胶后失去流动性, 加无水乙醇老化一定时间放入高压釜进行超临界干燥, 干燥介质采用无水乙醇, 达到超临界点后保温 3h, 最后将乙醇缓慢放出, 冷却至室温

即可将样品取出。制备过程中保持硅酸铝纤维的用量一定,通过调节无水乙醇与 TEOS 的摩尔比改变气凝胶的体积密度,最终可以获得不同体积密度的样品。

### 1.3 性能测试

采用瞬态热带法对样品进行常温常压、高温常压和常温低压热导率测试,测试常温常压热导率时,将表面焊有直径为 0.1 mm K 型热电偶丝的热带置于两块尺寸相同的待测样品之间并压紧,以日本生产的 PA36-3A/AL 型直流稳压电源供电加热,由日本生产的 DL708E 型 8 通道数字示波器记录热带的温度变化等信号,最后通过热导率的理论计算公式计算即可得到热导率。在测量低压和高温热导率时,将样品分别放入钟罩式真空容器和控温炉控制一定的真空度和温度即可测试;以 Autosorb-1C 型全自动物理/化学吸附分析仪采用 BET 法测试典型样品的孔径分布,吸附质为  $N_2$ ; 体积密度测量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 常温常压绝热性能

调节无水乙醇与正硅酸乙酯的摩尔比在 40~5 之间变化,制备出了体积密度为  $74 \sim 189 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  的硅酸铝纤维增强纳米孔超级绝热材料,并测试了其常温 (298 K) 常压时的热导率,见图 1。由图 1 可以看出,所制备的超级绝热材料热导率在  $25.3 \sim 30.5 \text{ mW} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$  之间,比常用的绝热材料热导率低,接近于常压下 293K 时干空气的热导率<sup>[4]</sup>  $25.9 \text{ mW} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$ ,虽然与同体积密度的  $\text{SiO}_2$  气凝胶相比稍有偏高,但却解决了  $\text{SiO}_2$  气凝胶由于质脆易碎而难以进行实际应用的难题。热导率较相同体积密度的  $\text{SiO}_2$  气凝胶偏高是因为硅酸铝纤维的掺入使得材料的固相热传导增加所致,而热导率比常用绝热材料低的原因在于充填在硅酸铝纤维空隙之间的  $\text{SiO}_2$  气凝胶所拥有的独特多孔纳米结构。因为绝热材料的热导率除与本身的性质有关外还受到材料体积密度、内部缺陷、孔洞尺寸、孔洞形状和相互间连通情况的影响,  $\text{SiO}_2$  本身就具有较低的固相热传导和辐射热传导,因而保温绝热性能很好,当其内部形成纳米多孔结构后,除本身体积密度的减小使得固相比例减少和固相热传导降低外,同时纳米多孔结构和其巨大的比表面积还增强了它对热辐射的反射和散射能力,辐射热传导也因此得到了明显的改善,更为重要的是其纤细的纳米孔隙极大地限制了其内部气体分子的运动,气相热导率大大减小,从而使材料的热导率大幅度降低。

由图 1 还可以发现,材料常温常压的热导率随体

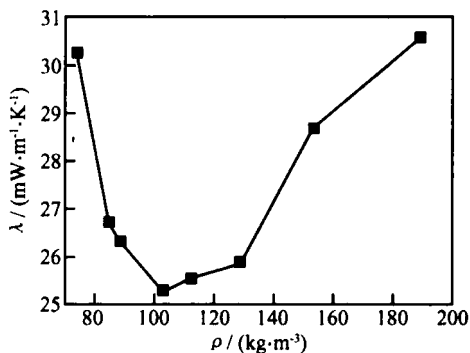


图 1 材料热导率与体积密度的关系

Fig. 1 Relationship of thermal conductivity and bulk density of materials

积密度的增大先降低后升高,在  $103 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  左右出现一个最低值,说明材料的体积密度对其传热有较大的影响。材料的体积密度变化是由  $\text{SiO}_2$  气凝胶体积密度变化引起的,而  $\text{SiO}_2$  气凝胶的体积密度对其本身总热导率的三个组成部分——固相导热、气相导热和辐射传热影响各不相同,如图 2 所示,一般随着体积密度的增加,孔隙减小,辐射传热和气相传热都有下降趋势,而固相传热有所增加,材料的总热导率最终由这些传热方式综合决定,所以制备的材料会呈现如图 1 所示的变化情况。

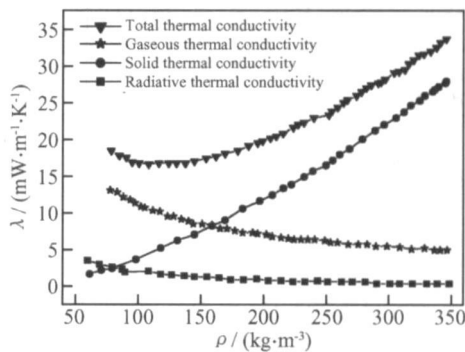


图 2  $\text{SiO}_2$  气凝胶热导率与体积密度的关系<sup>[5]</sup>

Fig. 2 Relationship of thermal conductivity and bulk density of silica aerogel

### 2.2 常温低压绝热性能

选取 3 种不同体积密度的样品进行了低压热导率测试,结果如图 3 所示。由图可以看出,材料的热导率随气压的降低而减小,这是因为气相导热在这种材料传热中占有最重要的作用,常温常压下空气对材料的热传导影响为  $20.0 \text{ mW} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$  左右,而随着气压的降低材料孔洞内部存在的空气减少,气体导热与气体对流也相应减弱,当二者小到皆可忽略不计时,材料的传热仅取决于固相导热和辐射传热,因而热导率下降 1 个或几个数量级。另外,根据理论计算分析知

道<sup>[6-8]</sup>,材料的热导率随气压变化的曲线图中,如果在10kPa附近出现拐点则表明材料内部存在几十纳米的孔洞,而在0.5kPa附近出现拐点则说明存在微米级别的孔洞。观察图3可以发现,74kg·m<sup>-3</sup>和103kg·m<sup>-3</sup>两种体积密度的样品只是在10kPa左右出现了拐点,说明这两种样品内部只存在纳米级别的孔洞,而体积密度153kg·m<sup>-3</sup>的样品不是十分理想,可能是制备过程中出现了问题,这种情况是应当可以避免的。

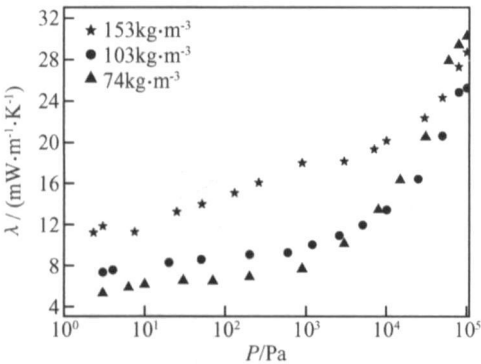


图3 材料热导率与气压的关系  
Fig. 3 Relationship of thermal conductivity of materials and gas pressure

2.3 常压高温绝热性能

选取103kg·m<sup>-3</sup>的这种超级绝热材料作为典型样品进行了高温热导率测试,测得723K时的热导率为93.78mW·(m·K)<sup>-1</sup>,与常用的几种耐高温低热导率绝热材料相比(见表1)可以看出,在高温下仍具有较好的保温绝热性能,而且经723K煅烧后无裂纹出现,可见其高温稳定性也较好。同时测得了不同温度下的热导率,与常用的微孔硅酸钙制品作了比较(见图4),由图可以知道,这种纳米孔超级绝热材料在298K到723K之间,任何温度下的绝热性能都比微孔硅酸钙制品好。但图4也说明温度对这种材料的传热影响仍较大,373K和723K时的热导率是298K时的1.2倍和3.7倍,这是因为温度升高使得分子热运动加速所致。空气导热与绝对温度的平方根成正比,气相热传导变化比较明显,固相导热虽有增加,但变化较小,辐射传热与温度的3次方成正比,温度升高使得辐射传热骤增,最终导致材料的总热导率增加。所以,要想进一步改善和优化这种材料高温下的保温绝热性能,必须采取相应的措施,因为辐射热导率随温度的升高增加最快,所以最有效的措施是控制热辐射的增长,例如在制备过程中加入红外遮光剂,或者为其增加具有热反射功能的金属薄膜,或者加入具有红外遮光性能且具有负的温度系数的物质如六钛酸钾晶须<sup>[10]</sup>(室温下热导率为89mW·(m·K)<sup>-1</sup>,而1073K时的热导率只有17mW·(m·K)<sup>-1</sup>)等。

表1 典型材料的体积密度和热导率<sup>[9]</sup>(723K)

Table 1 Bulk density and thermal conductivity (at 723K) of typical materials

Material	Bulk density/ (kg·m <sup>-3</sup> )	Thermal conductivity/ mW·(m·K) <sup>-1</sup>
Slag cotton	350	164.15
Rockwool panel packaged with glass cloth	100	120.50
Diatomite products (A Grade)	500	125.00
Diatomite products (B Grade)	550	132.40
Microporous calcium silicate product	≥ 250	131.00

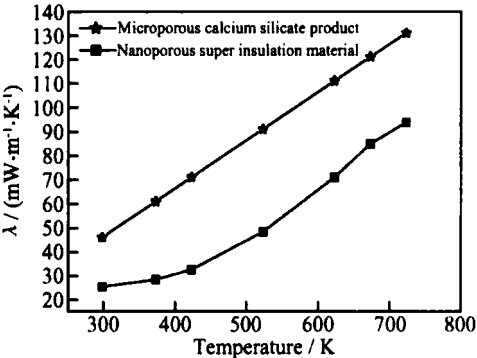


图4 热导率与温度的关系

Fig. 4 Relationship of thermal conductivity and temperature

2.4 孔径分布测试

为了解这种纤维增强纳米孔超级绝热材料的内部孔隙结构,对体积密度为103kg·m<sup>-3</sup>的典型样品进行了孔径分布测试,结果见图5。由图5可以看出,材料的孔隙直径都小于70nm,集中分布在10~20nm范

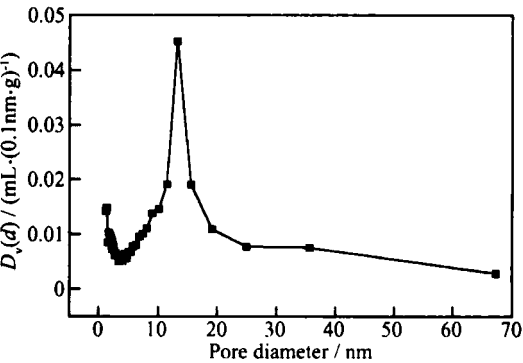


图5 纳米孔超级绝热材料(103kg·m<sup>-3</sup>)孔径分布图  
Fig. 5 The curve of pore diameter distribution of the nanoporous super insulation material (103kg·m<sup>-3</sup>)

围内,这与从图 3 中所得到的结论是一致的,所以其孔隙结构能够极大地限制气体分子的运动,使得材料具有较低的热导率和较好的绝热性能。

### 3 结论

(1) 以硅酸铝纤维为增强组分制备的纳米孔超级绝热材料容重为  $74 \sim 189 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ , 常温常压热导率在  $25.3 \sim 30.5 \text{ mW} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$  之间,  $103 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  典型样品 723K 时的热导率为  $93.78 \text{ mW} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$ , 孔隙直径主要集中在  $10 \sim 20 \text{ nm}$ , 因此常温和高温下均具有优良的保温绝热性能,并且有一定的强度,所以具有了实际工程应用的意义。

(2) 如果对这种材料高温下的绝热性能再加以改善,必将在航空航天、能源、化工和冶金等重要工业领域拥有更加广阔的应用前景。

#### 参考文献

- [1] FRICKE J, TILLOTSON T. Aerogels: production, characterization, and applications [J]. Thin Solid Films, 1997, 297(1-2): 212-217.
- [2] KOCON L, DESPETIS F, PHALIPPOU J. Ultralow density silica aerogels by alcohol supercritical drying [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1998, 225(1): 96-100.

(上接第 62 页)

大,材料的失效表现出屈曲特征。

(2) 在编织角度较小时,材料应力-应变曲线基本呈线性,纤维束的脆性断裂导致材料的最终失效;随着编织角度增加,材料的应力-应变曲线趋于非线性,试件的破坏模式主要以纤维束间的剪切破坏为主,纤维束的压屈失稳导致试件的最终失效;编织角度进一步增加,基体承力相应增加,试件的屈曲特性也更加明显,基体与纤维束界面脱胶分离使得试件逐渐变得松散屈曲,从而导致承载能力不断下降。

#### 参考文献

- [1] CHOU T W, KO F K. Textile structural composites [M]. Amsterdam: Composite Materials Series, Elsevier Science, 1989.
- [2] MACANDER A B, CRANE R M. Fabrication and mechanical properties of multi-dimensionally (X-D) braided composite materials [A]. WHITENEY J M. Composite Materials, Testing and Design (7th Conf.) [C]. Philadelphia: ASTM, 1986. 422-443.
- [3] MASTERS J E, IFJU P G. A phenomenological study of triaxially braided textile composites loaded in tension [J]. Composites Science and Technology, 1996, 56: 347-358.
- [4] SMITH L V, SWANSON S R. Micro-mechanics parameters controlling the strength of braided composites [J]. Composites Science and Technology, 1995, 54: 177-184.

- [3] BUZYKAEV A R, DANILYUK A F, GANZHUR S F, et al. Measurement of optical parameters of aerogel [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 1999, 433(1-2): 396-401.
- [4] 曹玉璋. 传热学 [M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 2001.
- [5] 王珏, 沈军, 邓忠生, 等. 一种新型保温材料掺杂改性  $\text{SiO}_2$  气凝胶 [J]. 上海化工, 1999, 24(18): 23-26.
- [6] REIM M, REICHENAUER G, KNORNER W, et al. Silica-aerogel granulate-structure, optical and thermal properties [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2004, 350: 358-363.
- [7] SMITH D M, MASKARA A, BOES U. Aerogel-based thermal insulation [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1998, 225(1): 254-259.
- [8] BISSON A, RIGACCI A, LECOMTE D, et al. Effective thermal conductivity of divided silica xerogel beds [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2004, 350: 379-384.
- [9] 许国良, 王晓墨, 邬田华, 等. 工程传热学 [M]. 北京: 中国电力出版社, 2005.
- [10] 张娜, 张玉军, 田庭艳, 等. 高温低热导率隔热材料的研究现状及进展 [J]. 中国陶瓷, 2006, 42(1): 16-17.

收稿日期: 2006-08-14; 修订日期: 2006-10-20

作者简介: 杨海龙(1980-), 男, 博士研究生, 主要从事无机非金属材料的研究, 联系地址: 北京科技大学土木与环境工程学院 395 信箱 (100083)。

- [5] QUEK S C, WASS A M, SHAHWAN K W, et al. Compressive response and failure of braided textile composites: Part I-experiments [J]. International Journal of Non-Linear Mechanics, 2004, 39: 635-648.
- [6] 孙慧玉. 三维编织复合材料拉伸性能研究 [J]. 南京航空航天大学学报, 1995, 27(6): 721-725.
- [7] 卢子兴, 冯志海, 寇长河, 等. 编织复合材料拉伸力学性能的研究 [J]. 复合材料学报, 1999, 16(3): 129-134.
- [8] 卢子兴, 胡奇. 三维编织复合材料压缩力学性能的实验研究 [J]. 复合材料学报, 2003, 20(6): 67-72.
- [9] 庞宝君, 杜善义, 韩杰才, 等. 三维四向编织碳/环氧复合材料实验研究 [J]. 复合材料学报, 1999, 16(4): 136-141.
- [10] 王波, 矫桂琼, 潘文革, 等. 三维编织 C/SiC 复合材料的拉压实验研究 [J]. 复合材料学报, 2004, 21(3): 110-114.
- [11] 陈利, 梁子青, 马振杰, 等. 三维五向编织复合材料纵向性能的实验研究 [J]. 材料工程, 2005, (8): 3-6.
- [12] 徐焜, 许希武, 汪海. 三维六向编织复合材料力学性能的实验研究 [J]. 复合材料学报, 2005, 22(6): 144-149.

收稿日期: 2006-05-19; 修订日期: 2006-12-31

作者简介: 严实(1977-), 男, 博士研究生, 主要从事三维编织复合材料力学性能与失效机理研究, 联系地址: 哈尔滨工业大学科技园 A 栋 复合材料与结构研究所 315 室 (150080)。