

文章编号:1673-9981(2010)04-0491-04

# 纳米二氧化硅绝热材料研究进展

吴春蕾, 杨本意, 刘 莉, 康 旭

(广州吉必盛科技实业有限公司, 广东 广州 510663)

**摘 要:**介绍了纳米二氧化硅的种类及基本特点,综述了纳米二氧化硅绝热材料的应用研究进展,讨论了影响纳米二氧化硅绝热材料绝热性能的因素,对纳米二氧化硅绝热材料的发展趋势进行了展望。

**关键词:**绝热材料; 纳米二氧化硅; 研究进展

**中图分类号:** TB383.1      **文献标识码:** A

绝热材料是保温、保冷、隔热材料的总称,是指对热流具有显著阻抗性的材料或材料复合体。一般导热系数小于  $0.17 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$  的材料被称为绝热材料,建筑上还要求表观密度应小于  $1000 \text{ kg}/\text{m}^3$ ,抗压强度应大于  $0.3 \text{ MPa}$ <sup>[1]</sup>。绝热材料兼具保温、保冷和隔热的功能,是能源开发、低碳工程的重要组成部分,是与生态、环境保护和可持续发展密切相关的行业。绝热材料的品种很多,按材质分类,可分为无机绝热材料、有机绝热材料和金属绝热材料三大类。无机绝热材料主要包括岩矿棉、膨胀蛭石、氧化硅基等产品;有机类绝热材料主要包含树脂泡沫塑料和海绵橡塑保温材料等产品。相对有机类绝热材料,无机绝热材料具有环保、可持续优势,特别是随着石油价格高涨,以及人们对绿色节能、低碳环保的日益重视,无机绝热材料的发展也驶入快车道。

纳米二氧化硅绝热材料是无机绝热材料的重要品种,主要由纳米二氧化硅、石英玻璃纤维和纳米氧化钛组成<sup>[2]</sup>。纳米二氧化硅绝热材料中孔隙尺寸小于或接近空气中分子的平均自由程,具有无对流传热和热传导都非常小的特点,材料中添加的纳米氧化钛对热辐射有明显的散射作用,从而使纳米氧化硅绝热材料具有极低的导热率和优良隔热保温效果。

## 1 纳米二氧化硅的特点

纳米二氧化硅按照制备方法主要分为气相二氧化硅、沉淀二氧化硅、二氧化硅气凝胶三类。

### 1.1 气相二氧化硅

气相二氧化硅是出现最早,也是最早实现工业化的纳米颗粒之一。它是一种白色、松散、无定形、无毒、无污染的无机非金属材料,其粒径介于  $7 \sim 40 \text{ nm}$  之间,具有高的比表面积 ( $50 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ )<sup>[3]</sup>。其一般由氯硅烷在氢氧火焰中进行高温水解 ( $>1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ) 制得,原生颗粒冷却后聚集,形成支化的三维蓬松结构的产品(图1)。正是由于这种特殊的制备工艺和特殊结构,使得气相二氧化硅具有很低的固体传导率和空隙体积,该空隙体积与氧分子和氮分子的平均自由路程有相同的数量级,其热导率也随原生粒子平均粒径的减小而降低,使气相法二氧化硅呈现良好的热绝缘性。气相二氧化硅的另一个特点是纯度高 ( $>99.8\%$ ),不含碱土金属等矿物质,是一种耐高温、具有很好热稳定性的纳米材料,在  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  下可以长时间保持其外观和微观形貌,即便  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  也可以短时间保持稳定。含有气相法二氧化硅的混合粉末或模压件在许多领域中得到应用,例如夜间储存热源,高温炉,管线,航空涡轮,厨房用辐射加热圈等。广州吉必盛和有关科研院校共同合作研制

收稿日期:2010-10-26

作者简介:吴春蕾(1972—),男,山东人,高级工程师,博士。

的气相二氧化硅绝热材料,在 800 °C 热导率  $\lambda$  低于 0.04 W/m·K<sup>[4]</sup>,是当前热导率最低的固态材料之一,与目前常用的绝热保温材料相比绝热效果提高 5~10 倍,减少绝热层厚度 40%~60%,是提高热效率、实现节能降耗的新产品。

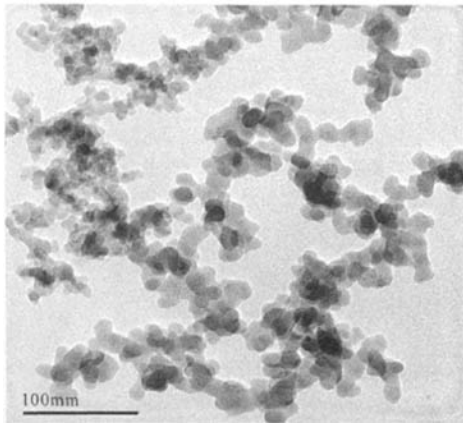


图 1 气相二氧化硅电镜照片

## 1.2 沉淀二氧化硅

沉淀二氧化硅一般由水玻璃和酸沉淀所得<sup>[5]</sup>,具有粒度小、比表面积大、孔隙率高、价格相对低廉等特点。但是相对于气相二氧化硅,其纯度比较低(约 93%),往往含有 2% 左右的碱土金属、酸根离子等杂质,并且含水率高,硅羟基的数目高。沉淀二氧化硅的上述特点使其更多用于保温保冷,如果用到绝热材料的时候,其绝热保温效果受到一定的影响,特别是高温使用的时候,其热导率会显著升高,并且极易发生塌陷等情况。

## 1.3 二氧化硅气凝胶

二氧化硅气凝胶是一种新型轻质纳米多孔材料,通常孔径小于 50 nm,骨架颗粒为 1~20 nm,比表面积最高可达 800~1000 m<sup>2</sup>/g,孔洞率可高达 80%~99.8%<sup>[6]</sup>。图 2 是二氧化硅气凝胶的典型结构图。气凝胶热传导有 3 种途径,即气态传导、固态传导和热辐射传导。二氧化硅气凝胶的独特结构可有效地削减这 3 种传热途径。另外,二氧化硅气凝胶能耐高温,一般在 800 °C 下,结构、性能无明显变化,因此二氧化硅气凝胶在作为高温隔热材料方面具有无与伦比的优越性。当容积密度约为 200 g/L 时可以得到最佳的热绝缘性,因为固体和气体热传导曲线

在此点重叠达到最低点。尽管二氧化硅气凝胶的绝热性能卓越,但是相对气相二氧化硅而言,二氧化硅气凝胶制备中孔隙控制困难、溶剂去除工艺复杂、特别是大规模制备更加困难,限制了其大面积的应用推广。

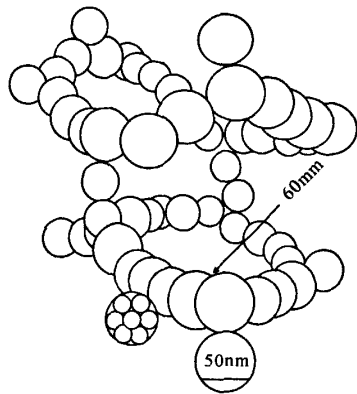


图 2 二氧化硅气凝胶模拟图

## 2 纳米二氧化硅绝热材料应用研究进展

### 2.1 建筑领域

纳米二氧化硅绝热材料作为一种新型建筑材料,具有很好的热稳定性、耐热冲击性以及隔热保暖性,可以替代传统的矿物棉,使房屋既隔热又保暖。如果将其用于高层建筑,则可取代一般幕墙玻璃,大大减轻建筑物自重,并能起到防火作用<sup>[7]</sup>。该类绝热材料也可用在太阳能墙板构件中,将两块玻璃之间夹一层气相二氧化硅,然后把这墙板安在建筑物正面吸热墙外面,当阳光照到建筑物上,大部分可见光可透过二氧化硅层,但是热量却被隔在外面,这种透明结构的复合层比墙体具有更好的隔热效果,其相应研究也越来越引起人们关注和兴趣。

### 2.2 管道、炉窑、热炉等隔热保温

在管道、等静压炉,轧钢加热炉、均热炉,高温陶瓷窑、高温锻造炉及其它热工设备中用气相二氧化硅或者二氧化硅气凝胶制备绝热复合材料,可以替代传统的保温材料,大大减少热能损失,并降低操作安全风险<sup>[8]</sup>。

## 2.3 太阳能集热箱保温和冰箱低温隔热

将纳米二氧化硅绝热材料应用于太阳能热水器的储水箱、管道和集热器,可使集热效率提高1倍以上,而热损失下降到30%。我国目前拥有家庭太阳能热水器2000万台以上,如果每台热水器使用 $0.1\text{ m}^3$ 的纳米绝热材料,则全国将有200万 $\text{m}^3$ 潜在市场<sup>[9]</sup>。用纳米多孔二氧化硅取代聚氨酯泡沫作为冰箱等低温系统的隔热材料,可以防止氟里昂气体破坏大气臭氧层,从而保护人类的生存环境。

## 2.4 航空航天及军事领域

与传统绝热材料相比,纳米气相二氧化硅或二氧化硅气凝胶绝热材料可以用更轻的质量、更小的体积达到等效的隔热效果。这一特点使纳米气相二氧化硅或二氧化硅气凝胶在航空、航天应用领域具有举足轻重的优势。如用作航空发动机、太空探险工具的绝热,既起到了极好的绝热作用,又减轻了机体重量。目前,纳米二氧化硅气凝胶绝热材料已取得了一些实际应用,例如:机舱和飞机上的黑匣子已用该材料作为隔热层,也可用于火箭高温燃料电池的隔热层;美国NASA在“火星流浪者”设计中,也曾用二氧化硅气凝胶材料作为保温层,用来抵挡火星夜晚零下 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 的超低温;此外,美国还开发了一种二氧化硅气凝胶隔热瓦,其对航天器的隔热性能比以往提高了 $10\sim 100$ 倍。这种隔热瓦还可用于航天器隔热瓦和燃料箱隔热层,其不仅具有大气再入隔热作用,还可以防止深冷燃料箱在发射台等待发射前结冰。不少高新武器向轻量化和高性能化发展,都需要用到绝热材料。核潜艇上的应用二氧化硅绝热材料可有效降低传统隔热材料的用量,增大舱内的使用空间,同时降低舱内温度,有效改善各种工作环境<sup>[10]</sup>。我国也已成功将二氧化硅气凝胶绝热材料成功应用于高能粒子加速器上<sup>[11]</sup>。

## 3 纳米二氧化硅绝热材料绝热性能的影响因素

### 3.1 纳米二氧化硅的容重和粒径

容重是材料气孔率的直接反映,由于气相的导热系数通常均小于固相导热系数,所以绝热材料都具有很高的气孔率,即很小的容重。一般情况下,增大气孔率或减少容重都将导致导热系数的下降。大量封闭气孔材料的绝热性能也比具大量有开口气孔

的要好一些。常温时,松散材料导热系数随着材料粒度减小而降低,粒度大时,颗粒之间的空隙距离增大,材料导热系数必然增大。对于纳米二氧化硅来讲,均具有超细的颗粒尺寸和较小容重,特别是气相二氧化硅和二氧化硅气凝胶,具有 $15\text{ nm}$ 以下的尺寸和高的孔隙率,使其在绝热材料应用时,具备更好的绝热效果。

### 3.2 含湿率

所有的绝热材料都具有多孔结构,容易吸湿。当含湿率大于 $5\%\sim 10\%$ 时,湿分占据了原应被空气充满的部分气孔空间,引起材料有效导热系数明显升高。因此在制备纳米二氧化硅绝热材料的时候,要注意控制粉体水份含量和后续制备过程中所用粘结材料溶剂中易挥发物的含量,进而获得孔结构完善、孔隙均匀的绝热材料。对于气相二氧化硅来讲,通常含水率低于 $1.5\%$ ,满足绝热材料制备水份要求。

### 3.3 填充气体的影响

绝热材料中,大部分热量是从孔隙中的气体传导的。因此,绝热材料的热导率在很大程度上取决于填充气体的种类。低温工程中如果填充氦气或氢气,可作为一级近似,认为绝热材料的热导率与这些气体的热导率相当。

### 3.4 纤维分布

在于各向异性的材料中,传热方向和纤维方向垂直时的绝热性能比传热方向和纤维方向平行时要好一些。纤维中如果有气孔,也会有助于绝热性能的提高。合适的长径比也会影响到绝热材料的性能。因此在选择纤维的时候,要综合考虑上述各方面因素。

## 4 纳米二氧化硅绝热材料发展趋势

纳米二氧化硅材料本身的热传导系数很低,当具有很高的孔洞率和比表面积,以及很小粒径和很低的体积密度时,能有效阻隔热量的固体传导及气体对流和传导。特别当孔径小于红外波长时绝热效果将有本质上的突变和提高。纳米二氧化硅气凝胶制备工艺仍较复杂,成本较高,因此其未来一段时间将集中应用到军事航天等特殊领域。另外,单一的二氧化硅气凝胶因强度低等原因还不能满足各种复杂工作环境的需要。寻求二氧化硅气凝胶绝热材料制备工艺上面重点突破,获得价格相对较低能满足各种复杂环境的改性纳米二氧化硅气凝胶是该类材料

未来发展重点;沉淀法二氧化硅受到纯度和高羟基含量等不利因素影响,使其很难用到高温绝热保温领域。气相二氧化硅具有制备简单、绿色经济、价格相对低廉,加上其纯度高、稳定性好、容重低、孔隙率高的优点,使其在绝热保温领域具备了推广应用的潜质,因此,可以预见纳米气相二氧化硅绝热材料未来将在管道工程、窑炉、钢包、热炉、建筑和太阳能等领域获得突破性发展,推进传统绝热材料升级换代。

#### 参考文献:

- [1] 陈春滋,朱未禺. 保温绝热材料与应用技术[M]. 北京: 中国建材工业出版社,2005.
- [2] 石兴,李懋强. 纳米氧化硅绝热材料[J]. 中国粉体工业, 2010(2):12-16.
- [3] 赵宜新,杨海瑩. 气相法白炭黑——一种多功能纳米材料[J]. 精细与专业化学品,2001(2):6-10.
- [4] XU K, LI Z H, DUAN X J, et al. Study on nano-porous silica insulation material [C]//The 3rd Asian Silicon Symposium. Hangzhou China; China Association of Fluorine and Silicon Industry, 2010:62.
- [5] 洪立福,金鑫. 超细二氧化硅的制备与改性[J]. 北京化工大学学报:自然科学版,2004, 31(5):69-71.
- [6] PAJONK G. Transparent silica aerogels[J]. Journal of Non-crystalline Solids, 1998, (225):307-314.
- [7] 刘朝辉,苏勋家,侯根良,等. 超级绝热材料 SiO<sub>2</sub> 气凝胶的制备及应用[J]. 化工新型材料,2005,33(12):21-23.
- [8] 徐维忠. 耐火材料[M]. 北京:冶金工业出版社出版,1995.
- [9] 倪文,刘凤梅. 纳米孔超级绝热材料的原理及制备[J]. 新型建筑材料,2002(1):36-39.
- [10] FRICKE J. Aerogels-highly tenuous solids with fascinating properties [J]. Journal of Sol-gel Science and Technology, 1998, 13:299-303.
- [11] 董志军,颜家保,涂红兵,等. 二氧化硅气凝胶隔热复合材料的制备与应用[J]. 化工新型材料, 2005, 33 (3): 46-48.

## The progress of nano-silica insulation material

WU Chun-lei, YANG Ben-yi, LIU Li, KANG Xu

(Guangzhou GBS High-Tech & Industrial Co. Ltd., Guangzhou 510663, China)

**Abstract:** The types of nano-silica and their basic characteristics were described, the application progress of nano-silica insulation materials was also reviewed in this paper. The effects of relevant factors on thermal insulation properties of insulation materials were analyzed, The future developing trends of nano-silica insulation material was also discussed.

**Key words:** insulation material; nano-silica; progress