

文章编号:1673-9981(2010)04-0622-04

纳米孔二氧化硅绝热材料的研究

康旭¹, 赵雷², 段先健¹, 李振华¹, 李远兵², 李淑静²

(1. 广州吉必盛科技实业有限公司, 广东 广州 510450;
2. 武汉科技大学耐火材料与高温陶瓷国家重点实验室培育基地, 湖北 武汉 430081)

摘要: 纳米孔 SiO₂ 绝热材料因其低密度、低导热率和耐高温等优良特性引起了越来越多的关注. 本文采用气相法二氧化硅、玻璃纤维和纳米 TiO₂ 为主要原料制备了二氧化硅纳米孔超级绝热材料. 研究了气相法二氧化硅比表面积、玻璃纤维长度和纳米 TiO₂ 粒径及其掺加量对纳米孔 SiO₂ 绝热材料导热性能的影响. 结果表明:最佳的纳米孔 SiO₂ 绝热材料特性可以通过调整上述三个因素获得, 材料的热导率在 200℃和 900℃时分别为 0.037 W/m·K 和 0.067 W/m·K.

关键词: 气相法气相法白炭黑; 纳米 TiO₂; 热导率; 绝热材料

中图分类号: TQ 175. 1 **文献标识码:** A

纳米孔 SiO₂ 绝热材料以其优良的绝热性能, 被广泛用于航天航空、工业窑炉和石油化工等领域. 该材料起初是以 SiO₂ 气凝胶为原料^[1-2], 是一种新型的轻质纳米多孔非晶固态材料, 其孔洞率高达 80%~99.8%, 具有优异的隔热性能. 但是, SiO₂ 气凝胶低密度、高孔隙率导致力学性能急剧下降, 气凝胶强度低、脆性大, 加之高温阶段遮挡红外辐射能力差、原料昂贵和工艺流程复杂等原因, 限制了 SiO₂ 气凝胶在隔热领域的应用^[1].

气相二氧化硅, 俗称气相法白炭黑, 常态下为白色无定形絮状半透明固体球链状 SiO₂ 颗粒聚集体, 表面带有羟基和吸附水, 粒径小于 100 nm、无毒、比表面积 100~400 m²/g, 表面活性高和纯度高 (SiO₂ >99.8%). 以上特性决定了其具备作为 SiO₂ 气凝胶替代材料的可能性. 尽管如此, 为了满足实际应用的要求, 仍需要加入高长径比的玻璃纤维作为增强材料以提高强度, 并且添加纳米级 TiO₂ 作为红外遮蔽剂以降低高温条件下的辐射传热. 纳米 TiO₂ 作为一种新型的无机纳米功能材料, 具有比表面大、表面活性高、光吸收性能和热传导性好、催化性强, 具有高的折射率、较好的高温稳定性^[3]等独特的物理、

化学性能^[4], 使其具有很多常规 TiO₂ 所不具备的光、电、热、力学等特殊性质^[5]. 目前, 对纳米 TiO₂ 性质的研究主要集中在吸光^[6]、抗紫外^[7]、光催化^[8-9]、光电转换^[10]等方面, 而关于其在红外遮蔽方面的研究报道相对较少.

本文针对采用 SiO₂ 气凝胶制备纳米孔 SiO₂ 绝热材料存在的工艺复杂、强度低、脆性大、高温阶段遮挡红外辐射能力差等缺陷, 利用气相法气相法白炭黑为硅质原料, 采用玻璃纤维增强和采用 TiO₂ 作为红外遮蔽剂, 研究了气相法二氧化硅比表面积、玻璃纤维长度和纳米 TiO₂ 粒径对纳米孔 SiO₂ 绝热材料导热性能的影响.

1 实验

1.1 原料

SiO₂ (气相法气相法白炭黑): 吉必盛公司提供; 无碱玻璃纤维: 单丝直径 11~17 μm, 使用前先对其进行表面处理和分散处理; 黏结剂 (实验室自制); 粉状纳米 TiO₂: 作为红外遮蔽剂使用.

收稿日期: 2010-11-02

作者简介: 康旭 (1969—), 男, 陕西人, 工程师, 硕士.

1.2 实验方法

纳米 SiO₂ 多孔绝热材料采用干法制备工艺,首先将气相法气相法白炭黑、玻璃纤维、TiO₂ 颗粒和黏结剂四种原料充分分散混合均匀,进行封装回弹预处理,然后采用普通液压机成型工艺,在大气环境下制得尺寸 D180mm×23mm 的样块,最后对成型块体进行热处理后制得纳米 SiO₂ 多孔绝热材料。

1.3 分析检测

采用 Philips 公司 Tecnail2 透射电子显微镜 (TEM, 120 kV) 对气相法气相法白炭黑和纳米 TiO₂ 形貌进行测量。用平板导热仪对测试样品热导率进行测量,参考中华人民共和国耐火材料《导热系数试验方法(水流量平板法)》试验方法 (YB/T4130-2005) 进行,热面由 2 kW 电炉提供热量,通过热电偶控制热面温度。从电炉加热开始,每隔 2 min 分别记录样品热面温度。当热面温度达到 200 °C 时恒温 50 min,温差调零后进行测量,共测三次,每次间隔 10 min,取平均值。并继续测量 500 °C、900 °C 时样品热面温度。

2 结果与讨论

2.1 气相法白炭黑及其对材料物理性能的影响

TEM 对 SiO₂ 进行表征 (制样分散剂为乙醇)。由图 1 可知,气相法白炭黑 HL-150 粒度集中在 15~20 nm; HL-200 的粒度集中在 9~11 nm; HL-300 粒度集中在 6~8.5 nm; HL-380 粒度集中在 7~10 nm。图中黑块区及颜色较深区域均为粉体不同程度的团聚,比表面积越大,粉体粒度越小,越易团聚。

从图 2 可以看出,气相法白炭黑 HL-150 制备的样板热导率最小,在 200 °C 时其热导率达到 0.029 W/m·K, 500 °C 时热导率为 0.033 W/m·K, 900 °C 其热导率为 0.043 W/m·K。气相法白炭黑 HL-300 制备的样板热导率最大,在 200 °C 时其热导率达到 0.043 W/m·K, 500 °C 时热导率达到 0.053 W/m·K, 900 °C 其热导率达到 0.072 W/m·K。

超细粉体理论可知,超细粉体粒径越小,其比表面积能越大,粉体粘连和团聚越严重。根据图 1 和图 2 可知,HL-150 粉末直径在 6.5~8.6 nm,且其比表面积最小,为 127.33 m²/g。而 HL-300 粉末直径在

6~9 nm,且其比表面积最大,为 284.96 m²/g。HL-300 较 HL-150 其比表面能增大 127.80%。这是因为随着粒子半径的减小,比面积的增大,其表面能和表面张力都急剧增大;以及受纳米粒子小尺寸效应,使粉体粘连及团聚加剧,从而使样品原料分散不均,且粉体粘连及团聚形成二次大颗粒,进而造成颗粒堆积的孔增大,导致材料热导率增大;即对于不同形态的气相法白炭黑,粒径越小,粉体比表面积越大,其样板的热导率越大。

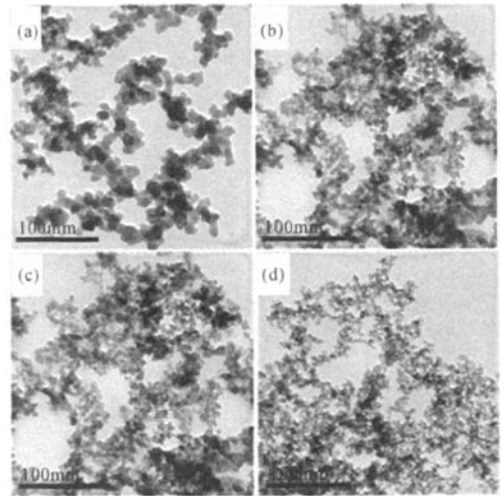


图 1 SiO₂ 形貌的电镜照片

(a)HL-150; (b)HL-200; (c)HL-300; (d)HL-380

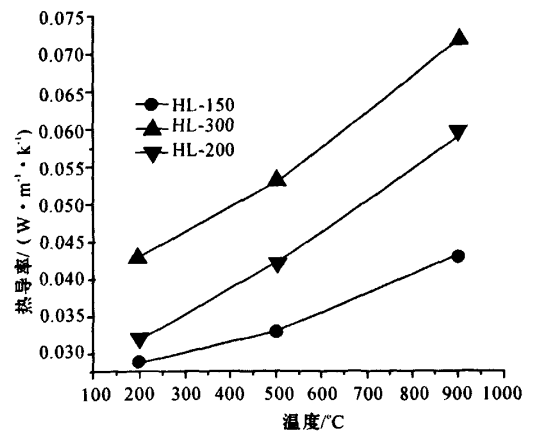


图 2 温度对不同形态气相法白炭黑材料热导率的影响

2.2 玻璃纤维及其对材料物理性能的影响

复合材料的性能不仅取决于增强纤维与基体的性能,而且在很大程度上取决于纤维与基体之间的界面粘结的强弱.界面作为增强纤维与基体之间的连接桥梁,起着纤维与基体之间的应力传递作用,界面强度对界面传递应力的能力有着直接影响,从而对复合材料的宏观力学性能及破坏模式起着决定性作用.

由于玻璃纤维的长径比和比表面积均较大,极易相互缠结,聚集成团,在基体中难以达到良好的分散而极大影响了其材料性能的发挥,故需对其表面处理,以使其在基体材料中均匀分散,与基体紧密结合.而且,因为纤维的热导率远远大于硅质基体的热导率,因此纤维的长度对超绝热材料的热导率影响很大.

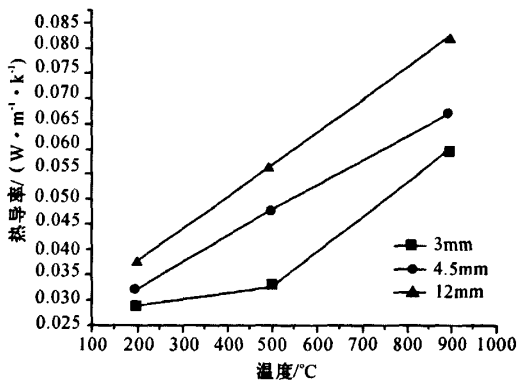


图3 温度对不同纤维长度材料热导率的影响

由图3可知,随着纤维长度的增加,材料的热导率也随着温度的升高而增大.这主要是由于纤维越

长,越不易分散,使其在材料内部团聚,分布不均,纤维相互缠结产生微米级孔洞,造成材料的热导率增大.其中12 mm长的纤维在900 °C热导率比3 mm的纤维在900 °C热导率分别高38.7%.但12 mm长比4.5 mm及3 mm的纤维制品抗折强度分别高16%及6.3%,即不同纤维长度制备的材料制品的抗折强度之间没有明显的差别.这说明纤维长度越小,其在基体中的分散性越好.

2.3 TiO₂ 粒径对材料热导率的影响

试验中选用纳米 TiO₂ 的粒度分别为 120 nm, 100 nm, 80 nm. 图4为TEM对TiO₂形貌及分散性的表征,结果表明,纳米TiO₂颗粒呈无规则形貌, TiO₂粒子越细,团聚现象愈严重,这主要是随着粒子的粒径减小,粒子的表面积增大,表面能越大,粒子间越易团聚.

图5为红外遮蔽剂选用不同粒径TiO₂的隔热板试样在热面温度为200 °C、500 °C、700 °C时导热率变化情况.由图4可知:随着温度的升高,材料的热导率显著增大,在200 °C时,添加TiO₂(100 nm)的试样热导率最低,添加TiO₂(80 nm)及TiO₂(120 nm)的试样热导率相近;随着温度的升高,直到500 °C,添加TiO₂(80 nm)的试样热导率快速升高,而添加TiO₂(100 nm)及TiO₂(120 nm)的试样热导率随温度升高缓慢呈直线增大;当温度继续升高,添加TiO₂(80 nm)试样的热导率随温度升高趋势趋于缓慢,而添加TiO₂(100 nm)及TiO₂(120 nm)试样的热导率随温度升高仍呈缓慢直线增大趋势;当温度达到900 °C时,添加TiO₂(80 nm)试样的热导率添加TiO₂(100 nm)及TiO₂(120 nm)试样的热导率分别高了9.8%及6.3%.

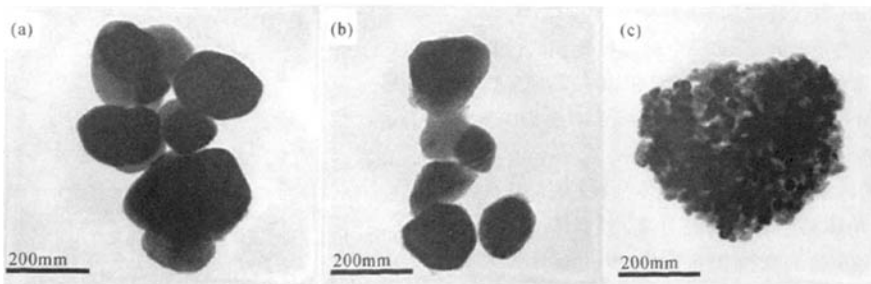


图4 各粒径TiO₂的TEM图像
(a)120 nm; (b)100 nm; (c)80 nm

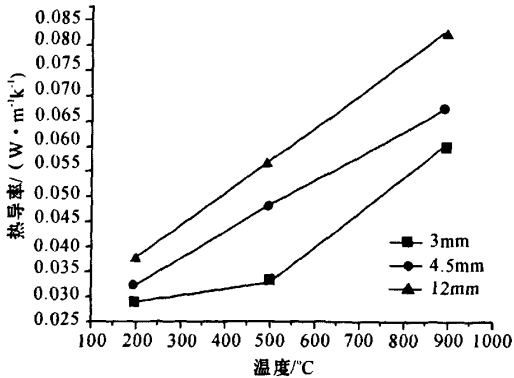


图5 温度对添加不同粒径 TiO₂ 材料热导率的影响

3 结论

(1) 利用气相法白炭黑为原料,对比更高比表面积的气相法白炭黑的制品,其导热系数最低。

(2) 随着纤维长度的增加,分散更加困难,在材料内部团聚,分布不均,纤维相互缠结,产生微米级孔洞材料,热导率随着温度的升高而增大。纤维在材料内的分散性还需进一步改善,以期提高材料综合性能。

(3) 加入纳米 TiO₂ 作为红外遮蔽剂可降低 SiO₂ 绝热材料的高温热导率,相比于粒径为 80nm 和 120nm 的 TiO₂,选用 TiO₂ 粒径为 100 nm,试样

热导率最低(200 °C, 0.037 W/m·K; 500 °C, 0.056 W/m·K; 900 °C, 0.067 W/m·K)。

参考文献:

- [1] 高庆福,张长瑞,冯坚,等. 氧化硅气凝胶隔热复合材料研究进展[J]. 材料科学与工程学报, 2009, 27(2): 302-306, 228.
- [2] RADOSLAV F, ZORAN O, IVAN S, et al. Synthesis of mesoporous silica particles with controlled pore structure [J]. Ceramics International, 2009, 35: 3347-3353.
- [3] 张荣,李文怀,王琴. TiO₂ 超细粉热稳定性的研究[J]. 燃料化学学报, 1997, 25(4): 289-292.
- [4] 邹炳锁,肖良质,赵家龙. TiO₂ 超超微粒光学特性的研究 [J]. 吉林大学学报:自然科学版, 1990(4): 117-119.
- [5] 余锡宾,王桂华,罗衍庆,等. TiO₂ 超微粒子的量子尺寸效应与光吸收特性[J]. 催化学报, 20(6): 613-617.
- [6] 桑丽霞,钟顺和. TiO₂/SiO₂ 光催化剂分子级分散结构与吸光特性[J]. 石油化工, 2008, 33: 284-256.
- [7] 黄占林,邓桦. 染色棉织物的纳米 TiO₂ 抗紫外线整理 [J]. 染整技术, 2009, 31(12): 24-27.
- [8] 陈明亮,张峰君,吴沅春. CNT/TiO₂ 复合材料的合成、表征及其光催化性能分析[J]. 新型碳材料, 2009, 24(2): 159-166.
- [9] 徐颖琦,颜婷婷,朱苏康. 棉织物的纳米 TiO₂ 和 ZnO 紫外屏蔽整理[J]. 东华大学学报, 2008, 34(4): 387-391.
- [10] 李晓菁,乔冠军,陈杰路,等. TiO₂ 纳米结构在染料敏化太阳能电池中的应用[J]. 化学进展, 2008, 20(4): 491-498.

Study on nano-porous SiO₂ insulation material

KANG Xu¹, ZHAO Lei², DUAN Xian-jian¹, LI Zhen-hua¹, LI Yuan-bing², LI Shu-jing²

(1. Guangzhou GBS High-tech & Industry Co. Ltd., Guangzhou 510450, China; 2. The Key State Laboratory Breeding Base of Refractories and Ceramics, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

Abstract: Nanoporous SiO₂ insulation material has been paid more and more attention due to its excellent physical properties, such as low density, low thermal conductivity and heat resistance at high temperature. In this paper, nanoporous SiO₂ insulation material was prepared by using fumed silica, glass fiber and TiO₂ nanoparticles as raw materials. And the influence of specific surface area of fumed silica, the length of glass fiber and the diameter and loading of TiO₂ nanoparticles to its properties were investigated. The results indicated that the optimal properties of the nano-porous SiO₂ insulation material can be prepared by adjustment of those three main factors and its thermal conductivity were 0.037 W/m·K, 0.056 W/m·K and 0.067 W/m·K at 200 °C, 500 °C and 900 °C respectively.

Key words: fumed silica; nanosized TiO₂; thermal conductivity; thermal insulation material