

多孔隔热材料 SiO_2 气凝胶的低成本制备

杨海龙 倪文 徐国强 梁涛

(北京科技大学土木与环境工程学院, 北京, 100083)

摘要 本文综述了近年来 SiO_2 气凝胶低成本技术研究进展, 包括低成本原料的开发和低成本干燥工艺的研究, 并指出了目前仍存在的问题和解决方法。

关键词 SiO_2 气凝胶 低成本

1. 引言

1931 年, 美国斯坦福大学的 Steven. S. Kistler^[1] 以水玻璃为硅源和盐酸为催化剂, 经溶胶—凝胶过程和超临界干燥工艺制备出的非晶固体块状材料 SiO_2 具有比表面积大、热导率低、疏松多孔等特点, 他将其命名为 SiO_2 气凝胶。其实, SiO_2 气凝胶是一种由胶体粒子相互交联构成的具有空间网络结构的轻质纳米多孔材料, 孔隙率高达 80-99.8%, 典型孔隙尺寸小于 50nm, 网络胶体颗粒尺寸 3-20nm。由于 SiO_2 气凝胶的这些独特结构使得它在热学、电学、声学 and 光学等方面具有许多奇异特性, 这些奇异特性使之在能源、信息、环保、医药、农药、冶金、催化、建筑以及科学实验等领域具有极大的应用潜力。

常温常压下粉末状和块状 SiO_2 气凝胶的热导率可分别低至 0.018W/(m·K) 和 0.012 W/(m·K), 真空条件下更是低至 0.004 W/(m·K), 是目前保温隔热性能最好的固体材料^[2], 具有其他传统隔热材料无与伦比的优越性, 因此成为了节能降耗的首选材料, 受到了广大科研人员的重视。但是 SiO_2 气凝胶目前比较成熟的制备方法使得其成本居高不下, 因此本文围绕成本这个关键问题对近年来的研究情况作一简要介绍, 并指出了需要亟待解决的问题和解决方法。

2. 低成本制备研究

目前制备 SiO_2 气凝胶成熟和传统的方法是以正硅酸甲酯或正硅酸乙酯为硅源, 甲醇、乙醇、丙酮等为溶剂, 采用溶胶—凝胶法和超临界干燥技术制得。这种方法因原料价格昂贵, 制备工艺复杂, 设备要求高, 能耗大, 使得气凝胶制备成本很高, 从而阻碍了 SiO_2 气凝胶大规模推广应用。总的来说, 高制备成本主要集中在制备原料和干燥工艺两个方面。

2.1 低成本原料研究进展

同济大学的甘礼华等^[3] 以国产硅溶胶为硅源, 乙醇为溶剂, 盐酸为催化剂, 成胶后以正硅

酸乙酯的乙醇溶液对醇凝胶进行浸泡、老化处理,最后经分步干燥的手段常压制备了密度约在 200-400kg/m³的块状 SiO₂气凝胶,比表面积在 250-300m²/g 之间变化,平均孔径 11-20nm,孔隙率 91%左右。随后他们又在此基础上,制备过程中加入干燥控制化学添加剂^[4]进一步控制了干燥过程中的收缩,使得凝胶结构更加均匀化,组成凝胶的基本微粒粒径更小,比表面积更大。

文献[5-6]以多聚硅氧烷(E-40)为硅源,乙醇为溶剂,经乙醇超临界干燥制备了 SiO₂气凝胶,研究了催化剂、温度、溶剂和水等因素对溶胶-凝胶过程的影响,并讨论了 F 离子以及水对 E-40 水解-缩聚反应的作用机理。文献[7]以多聚硅氧烷为硅源经二甲基二乙氧基硅烷(简称 DMMOS)和超临界干燥制备了疏水 SiO₂气凝胶,并对比了表面修饰前后孔洞、比表面积、骨架颗粒以及疏水等性质。文献[8-9]以此为硅源结合超临界干燥制备出了密度低至 5kg/m³的超低密度 SiO₂气凝胶,以作为 X 光激光靶和惯性约束聚变(ICF)低温冷冻靶。文献[10-11]以多聚硅氧烷和异丁醇并分别以异丁醇和三甲基氯硅烷的异丁醇溶液为干燥介质,分别制备出了 SiO₂气凝胶和疏水型 SiO₂气凝胶。文献[12-15]则采用多聚硅氧烷为硅源,三甲基氯硅烷(TMCS)为表面修饰剂,硅油为干燥介质在常压条件下制备出了 SiO₂气凝胶,并比较了经不同改性混合液表面修饰所制备样品的微观结构,这种方法所制备的 SiO₂气凝胶虽然热导率较常规方法所制备的 SiO₂气凝胶略高,但却使成本降低了很多。

陈一民、赵大方^[16-18]等将稀释后的水玻璃溶液通过强酸性苯乙烯阳离子交换树脂(型号 001×7(732))交换柱制得硅酸后,加入催化剂制得凝胶,随后将老化的湿凝胶在三甲基氯硅烷(TMCS)/六甲基二硅氧烷(HMDSO)混合液中改性,最后常压干燥制备了密度在 100-160kg/m³的疏水 SiO₂气凝胶。其中 HMDSO 是 TMCS 与水反应的产物,加入它的目的是利用 HMDSO 溶于 TMCS 而不溶于水的特性,使得水和改性后有机相中的凝胶能够很容易的实现相分离,从而不通过溶剂交换而直接实现了表面改性和相分离,实现了溶剂交换-表面改性一步完成,因此省去了繁琐的大量溶剂交换,降低了操作的复杂性和工艺成本。国外的 Schwertfeger^[19]和 lee 等^[20]也进行了相应的研究,而 Kim 等^[21]则用异丙醇(IPA)/TMCS,己烷溶液处理湿凝胶同样也实现了一步溶剂交换-表面改性常压干燥合成 SiO₂气凝胶。史非、王立久等^[22-24]同样以水玻璃为硅源,分别用 TMCS/HMDSO 和乙醇/TMCS/庚烷溶液对水凝胶进行溶剂交换和表面改性处理,使溶剂交换和表面改性在一步完成,在常压条件下合成了 SiO₂气凝胶,并对比了两种改性溶液的区别,发现采用后者更有利于获得均匀的大块气凝胶。文献[25-26]报导了,未经强离子交换的水玻璃直接以甲酰胺作为催化剂常压条件下制得了 SiO₂气凝胶粉体。

史非等^[27]利用煤粉的燃烧产物—粉煤灰制备出水玻璃和 NaOH 混合液,而后以其为硅源在常压下制备出 SiO₂ 气凝胶粉体,并确定了制备水玻璃的最佳工艺条件,研究了催化剂种类、浓度和 pH 值对 SiO₂ 溶胶和粉体的影响。

侯贵华^[28-29]将稻壳在盐酸中煮沸、干燥后于 540℃ 裂解,制备出了一种 SiO₂ 气凝胶,测试结果表明 SiO₂ 质量含量为 99.99%, 体积平均粒径 20.77 μm, 比表面积 251 m²/g。

由以上所述可见,现在制备 SiO₂ 气凝胶的低成本的原料有:硅溶胶、多聚硅氧烷、水玻璃、粉煤灰和稻壳灰等。从价格上来讲,价格最高的应该是以前使用的硅醇盐,例如正硅酸乙酯 30000-40000 元/吨(分析纯级别 40000 元/吨左右,工业级别 30000 元/吨左右),低成本原料中的硅溶胶和多聚硅氧烷价格也较高,比如硅溶胶约为 3500-6000 元/吨,而粉煤灰和稻壳灰虽然价格低、资源丰富,但制备方法复杂且在现有条件下制备的 SiO₂ 气凝胶还难以达到要求,所以价格较低且有发展前途的原料应该为水玻璃,价格只有 600-1000 元/吨左右。

2.2 干燥工艺的研究进展

2.2.1 超临界干燥

到目前为止,超临界干燥技术已经发展到了比较成熟的阶段,基本上有以下几种形式:

(1) 高温有机溶剂超临界干燥,它是以醇类(如甲醇、乙醇等)或丙酮为干燥介质,在干燥介质的超临界点以上将凝胶孔洞内的液体溶剂去除的一种干燥方法。这种方法在超临界过程中可以使凝胶表面发生某种酯化作用,得到的气凝胶表面具有憎水性,在空气中不易吸收水分,其纳米结构稳定,可长期存放,但醇类的临界温度比较高,且易燃,甲醇有毒。

(2) 低温超临界 CO₂ 干燥,就是先通过溶剂置换过程将凝胶孔洞内的液体用液体 CO₂ 置换后,再升温进行超临界 CO₂ 干燥。此方法操作过程接近于室温,无毒、不易燃易爆,而且 CO₂ 对凝胶固体骨架基本上是化学惰性的,属于一个纯物理过程,所以得到的气凝胶表面具有较强的亲水性,在空气中放置易吸附水分,但可通过加热(100-250℃)除去而不影响其结构。

(3) 低温 CO₂ 超临界萃取干燥,它是将低温超临界 CO₂ 干燥中的溶剂置换过程中所用的液体 CO₂ 改为超临界 CO₂ 流体,此方法与低温超临界 CO₂ 干燥法相比,使得整个干燥时间进一步缩短,操作费用大幅度降低,但操作过程中要保证系统的操作温度和压力在二元混合物(凝胶中液体溶剂和干燥介质 CO₂) 超临界点以上。

(4) 高温快速超临界反应干燥,即先将合成 SiO₂ 气凝胶所用的液体前驱物加到高压反应干燥器内,并立即加温加压至 300℃ 和 20Mpa,此时凝胶已基本形成,恒温将反应器内的有机

溶剂放掉,随后通入冷流体冷却和压缩干燥空气吹扫使之温度降至室温。此方法使整个制备流程在一步完成,包括原料混合、凝胶化、老化和干燥等。这种方法比常规超临界干燥得到的 SiO_2 气凝胶弹性模量高3倍,生产成本降低8倍。

(5) 惰性气体预加压超临界干燥,就是在超临界干燥前先在干燥器内充填惰性气体(如氮气、氩气)等进行预加压,用以防止凝胶孔洞内的液体溶剂在达到超临界状态之前出现蒸发,避免加入过量的溶剂液体(前几种属于这种情况),而且可以避免凝胶收缩,缩短干燥时间。

由于超临界干燥技术比较成熟,特别是高温有机溶剂超临界干燥和低温 CO_2 超临界干燥,所以采用这种方法制备 SiO_2 气凝胶的一些实例不在一一列举。

2.2.2 亚临界干燥

超临界干燥的就是在干燥介质的超临界点以上,利用利用气液相界面消失的条件将凝胶中的有机溶剂去除,所以干燥介质的选择也会影响到制备成本,亚临界干燥就是将高温有机溶剂干燥中的干燥介质改为临界点较低的干燥介质,以便在较低的压力下使湿凝胶得以干燥,例如将超临界点较高的甲醇(240°C , 7.9Mpa)、乙醇(240°C , 6.3 Mpa)等替换为丙醇(265°C , 5.1 Mpa)、丁醇(240°C , 4.3 Mpa)等。例如文献[10-11]以多聚硅氧烷和异丁醇 并先后以异丁醇和三甲基氯硅烷的异丁醇溶液为干燥介质,分别制备出了 SiO_2 气凝胶和疏水型 SiO_2 气凝胶,干燥温度为 243°C ,压力降至了2.3Mpa,从而使得干燥容器的要求和成本得以降低。

2.2.3 冷冻干燥

超临界干燥是在高温高压下消除液、气界面,与之相反,冷冻干燥^[30-33]则是在低温低压下把能量较高的液、气界面转化为能量较低的气、固界面,一般是先将凝胶冷冻,再使溶剂升华得到冷冻凝胶。但冷冻干燥成功率很低,常得到粉末或形成粗糙的孔,主要是冷冻过程中晶体生长所致,因为凝胶必须冷至溶剂正常熔点之下,溶剂才能结晶,晶核生成于凝胶表面,孔内液体会流向晶核,这样凝胶内部会形成与蒸发干燥非常相似的流动,并因此产生相似的应力,破坏凝胶结构,而且孔内结晶的生长排斥凝胶网络,致使凝胶网络断裂。Husing、Klvana、Egeberg 等^[31, 34]都用此方法制备出了 SiO_2 气凝胶粉体。

2.2.4 常压干燥

主要是将湿凝胶先进行溶剂交换,而后用表面修饰剂对其进行表面改性,最后经溶剂洗涤将表面修饰剂或改性产物去除。这种方法是目前研究最多的一种气凝胶干燥方法,实例较多,前面已有涉及,不在此再进行重复叙述。

纵观以上简要介绍的几种干燥方法可以知道,目前成熟的方法是超临界干燥,所制备的产品品质最优,但这种方法的成本最高,条件苛刻,对设备要求高,周期长,只是小型间歇式操

作, 不易实现连续大生产, 而且应用最普遍 CO_2 超临界存在超临界干燥前要经历一段较长时间溶剂替换过程的问题, 例如据估算^[35], 用 40L 超临界 CO_2 干燥器制备 5 片气凝胶板 (每片尺寸为 $12.7\text{cm} \times 22.9\text{cm} \times 2.5\text{cm}$) 整个干燥过程所需时间大约 40h, 其中溶剂置换过程大约占用 30h。非超临界干燥法条件要求不高, 成本低, 制备过程简单, 速度快, 但产品质量与超临界干燥法相比, 各方面还存在一定差距, 其中冷冻干燥法只能得到粉体而不能得到块体, 亚临界干燥关键是寻找合适的低临界点的干燥介质, 而现有的可用于亚临界的干燥介质如异丁醇等因价格昂贵而不能用于大批量制备产品, 所以最有发展前途的应该说是常压干燥, 但表面改性是常压干燥的必要步骤, 此步骤又使得制备周期加长, 而且改性剂例如三甲基氯硅烷等又是比较昂贵的药品, 还有改性过程可能会造成污染而存在环保问题。所以, 应当加紧努力开发更低廉无污染的改性剂用于常压干燥, 还要进一步优化常压干燥工艺以便制备出性能更优的 SiO_2 气凝胶。

3. 结束语

目前 SiO_2 气凝胶的制备工艺仍较复杂, 成本较高, 因此简化制备工艺, 缩短生产周期, 降低成本是当务之急, 这是未来的研究重点和发展方向, 虽然研究人员开发了低成本原料和发展了非超临界干燥技术, 但对于制备性能优良 SiO_2 气凝胶特别是块体产品仍有较大难度, 同时改性过程中还存在成本高和环保问题。

现在 SiO_2 气凝胶材料距今已有 70 多年的发展历史了, 并且在美国和欧洲已有了商业化产品, 虽然价格昂贵, 应用不是十分广泛, 但在高技术领域的应用目前是无法取代的, 随着生产技术的不断发展和成本的进一步降低, 其应用领域将越来越广。

参考文献

- [1] S S Kistler. Coherent expanded aerogels and jellies. *Nature*, 1931, 127: 741
- [2] Marliere C, Woignier T, Dieudonne P, et. al. Two fractal structures in aerogel. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2001, 285: 175-180
- [3] 甘礼华, 陈龙武, 张宇星. 非超临界干燥法制备 SiO_2 气凝胶. *物理化学学报*, 2003, 19(6): 504-508
- [4] 甘礼华, 张宇星, 陈龙武, 等. 干燥控制化学添加剂在制备硅气凝胶中的应用. *同济大学学报*, 2003, 31(9): 1131-1134
- [5] 邓忠生, 魏建东, 王珏, 等. 由多聚硅氧烷制备二氧化硅气凝胶. *功能材料*, 2000, 31(3): 296-298
- [6] 邓忠生, 魏建东, 暴玉萍, 等. 二氧化硅气凝胶合成新工艺. *功能与器件学报*, 1999, 5(2): 132-136
- [7] 邓忠生, 魏建东, 无爱梅, 等. 疏水 SiO_2 气凝胶. *无机材料学报*, 2000, 15(2): 381-384
- [8] 邓忠生, 魏建东, 王珏, 等. 超低密度二氧化硅气凝胶制备新方法. *原子能科学技术*, 1999, 33(4): 314-318

- [9] 邓忠生, 魏建东, 王珏, 等. 低密度 SiO_2 气凝胶的结构与吸附特性研究. 强激光与粒子束, 1999, 11(2): 215-219
- [10] 魏建东, 邓忠生, 薛小松. 亚临界干燥制备 SiO_2 气凝胶. 同济大学学报, 2000, 28(5): 575-578
- [11] 魏建东, 邓忠生, 薛小松, 等. 亚临界干燥制备疏水 SiO_2 气凝胶. 无机材料学报, 2001, 16(3): 545-549
- [12] 张志华, 倪星元, 沈军, 等. 疏水型 SiO_2 气凝胶的常压干燥及吸附性能研究. 同济大学学报(自然科学版), 2005, 33(12): 1641-1645
- [13] 张志华, 倪星元, 陈世文, 等. SiO_2 气凝胶的常压制备、表面结构与吸附性能. 原子能科学技术, 2005, 39(6): 498-502
- [14] 沈军, 周斌, 吴广明, 等. 疏水型纳米孔超级绝热材料的制备与热学特性. 过程过程学报, 2002, 2(4): 341-345
- [15] 沈军, 汪国庆, 王珏, 等. SiO_2 气凝胶的常压制备及其热传输特性. 同济大学学报(自然科学版), 2004, 32(8): 1106-1110
- [16] 陈一民, 洪晓斌, 赵大方, 等. 常压制备玻璃基疏水 SiO_2 气凝胶. 化工新型材料, 2005, 33(8): 21-23
- [17] 陈一民, 赵大方, 谢凯, 等. 制备条件对疏水 SiO_2 气凝胶结构和性能的影响. 硅酸盐学报, 2005, 33(6): 727-730
- [18] 赵大方, 陈一民, 洪晓斌, 等. 疏水 SiO_2 气凝胶的低成本制备. 硅酸盐学报, 2004, 32(5): 548-551
- [19] Schwertfeger F, Frank D, Schmidt M. Hydrophobic water glass based aerogels without solvent exchange or supercritical pressure. Non-Crystalline Solids, 1998, 225: 24-29
- [20] Zhang G, Liu M. Preparation of nanostructured tin oxide using a sol-gel process based on tin tetrachloride and ethylene glycol. Mater Sci, 1999, 34: 3213-3219
- [21] Kim G S, Hyun S H, J. Synthesis of window glazing coated with silica aerogel films via ambient drying, 2003, 320: 125-132
- [22] 史非, 王立久. 环境气压干燥新工艺快速合成 SiO_2 气凝胶研究. 大连理工大学学报, 2006, 46(2): 241-245
- [23] 史非, 王立久, 刘敬肖. 介孔 SiO_2 气凝胶的常压干燥制备研究. 无机化学学报, 2005, 21(11): 1632-1636
- [24] 史非, 王立久, 刘敬肖. 纳米介孔 SiO_2 气凝胶的常压干燥制备及表征. 硅酸盐学报, 2005, 33(8): 963-974
- [25] 李兴旺, 张玉奇, 廖亮, 等. 硅石气凝胶微粒的常压合成及隔热性能研究. 化学建材, 2005, 21(6): 36-39
- [26] 张秀华, 赵海雷, 何方, 等. SiO_2 气凝胶的常压制备与表面改性. 北京科技大学学报, 2006, 28(2): 157-162
- [27] 史非, 王立久, 刘敬肖, 等. 用粉煤灰制备 SiO_2 凝胶及超细粉研究. 新型建筑材料, 2004, (6): 19-21
- [28] 侯贵华. 稻壳灰裂解制备 SiO_2 气凝胶的研究. 无机材料学报, 2003, 18(2): 407-412
- [29] 侯贵华, 旭仲梓. 稻壳灰制备高性能材料研究进展. 硅酸盐学报, 2006, 34(2): 204-209
- [30] 秦国彤, 李文翠, 郭树才. 取暖结构控制. 功能材料, 2000, 31(1): 26-32
- [31] 黄剑锋. 溶胶-凝胶原理与技术. 北京: 化学工业出版社, 2005

- [32]李光远,施善定,蒋玲,等. 电场对含高氯酸锂盐的互穿网络高分子快离子导体的电导的影响. 功能高分子学报, 1995, 8(4):433-438
- [33]胡春圃. 含某些碱金属盐的互穿聚合物网络的离子导电性. 高分子材料科学与过程, 1990, (5):50-54
- [34]张娜,张玉军,于延军. SiO₂气凝胶制备方法及其隔热性能的研究进展. 陶瓷, 2006, (1):24-26
- [35]Lee Kang, Begag Redouane, Altipamakov Zlatko. Rapid aerogel production process. WO 01/28675A1, 2001-4-26.

物理分散方法制备天然水镁石纳米纤维

倪文 徐丽 刘兴德 刘威 李世青

(北京科技大学土木与环境工程学院, 北京 100083)

摘要: 水镁石纤维导热系数低、熔点高是较好的热绝缘材料和耐热阻燃材料, 由于其具有较高的长径比和低的缺陷率以及大的比表面积又是较好的增强材料。本文通过搅拌分散、球磨、超声波分散等方法相互结合的物理分散方式制备出长径比大, 单根直径在 30nm 左右的水镁石纳米纤维。采用扫描电镜、透射电镜对制备出的纳米纤维进行表征。这种水水镁石纳米纤维可用做 SiO₂ 气凝胶超级绝热材料的增强材料。

关键词: 水镁石 纳米纤维 SiO₂ 气凝胶 分散

水镁石 (Brucite) 是一种天然矿物, 主要成分是氢氧化镁。水镁石一般以块状、球状和纤维状形态存在^[1]

纤维水镁石由于其导热系数低、熔点高是很好的热绝缘材料和耐热阻燃材料, 由于其安全性、经济性、物性, 作为替代石棉用于保温材料、隔音材料摩擦材料等领域及作为填充型阻燃材料用于制备无卤超细阻燃材料^{[2][3]}。由于纤维水镁石较硬, 在浆液中容易弥散, 针状纤维束遇水浸湿后易松解, 不易起团, 比其他纤维松解后体积膨胀大, 并且具有较高的长径比和低的缺陷率以及大的比表面积, 是一种优良的增强、补强材料。以往主要用于生产微孔硅酸钙等中档保温材料中^[4]。由于纤维状水镁石具有很高的长径比(最大可达 100 以上), 单根纤维的直径约 40nm~50nm^[1], 可以用作 SiO₂ 气凝胶超级绝热材料的增强材料。

SiO₂ 气凝胶超级绝热材料是一种由胶体粒子或高聚物分子相互交联构成的具有空间网络结构的轻质纳米多孔材料, 具有密度低(可低至 3 kg/m³)、孔洞率高(可高达 99%)、比表面积大等特点, 其纤细的纳米多孔网络结构使其能够有效限制固态热传导和气态热对流, 因而具有极低的热导率和优异的隔热性能, 在航空航天、化工、冶金等领域具有广泛的应用前景^[5~7]。但