

Insulator Properties of SiO₂ Nano Aerogel in Energy-Saving Structural Wallboard

Xing-yuan Ni¹, Bo Wang¹, Jun Shen¹, Zhi-hua Zhang¹, Bin Zhou¹, Guang-ming Wu¹, Hong-ning Wang²

¹ Shanghai Key Laboratory of Special Artificial Microstructure Materials and Technology, Pohl Institute of Solid State Physics, Tongji University, Shanghai, China

² Nano High-Tech Co.LTD Shaoxing, Zhejiang shaoxing, China

Email: nixingyuan@tongji.edu.cn

Abstract: In our daily life, energy consumption on buildings is usually on a level of 30~40% of the total, thus it is vital and also meaningful for energy-saving if such a new-style material with excellent insulator would be used. SiO₂ aerogel were prepared by sol-gel process at ambient pressure and have nano porous structure. Surface modification was used to adjust nano porous structure of the aerogel and decrease thermal conductor. Porosity and thermal conductor efficiency of the SiO₂ aerogel is above 90% and 0.015w/k.w respective. The aerogel is a super-insulator material and composed with cement mortar that will become excellent energy-saving structural wallboard.

Keywords: energy saving structural, insulator, nano-material, SiO₂ aerogel.

纳米 SiO₂ 气凝胶在节能建筑墙体中的保温隔热特性研究

倪星元¹, 王博¹, 沈军¹, 张志华¹, 周斌¹, 吴广明¹, 王宏宁²

¹上海市特殊人工微结构材料与技术重点实验室, 同济大学 波耳固体物理研究所, 上海, 中国, 200092

²浙江绍兴纳诺高科公司, 浙江绍兴, 中国, 312000

Email: nixingyuan@tongji.edu.cn

摘要: 建筑能耗占据了人类生活能耗的 30%~40%, 采用隔热良好的新型墙体材料具有重要的节能意义。SiO₂ 气凝胶是一种新型纳米多孔材料, 其内部的孔洞率可达 90% 以上, SiO₂ 骨架均匀分布成具有高通透性的三维纳米多孔空间结构。具有这样结构的气凝胶纳米材料显现出极好的阻热性质, 热导率可低至 0.015 w/k.m。本研究采用溶胶-凝胶技术和常压修饰方法制备 SiO₂ 气凝胶, 并将其与水泥砂浆混合, 制成水泥墙板, 对其所显现的极好的保温效应进行了探讨。

关键词: 节能建筑, 保温隔热, 纳米材料, SiO₂ 气凝胶

1 引言

能源危机已经成为当今世界影响人类可持续发展的重大问题, 建筑耗能在人类全部能源消耗中占据 30%~40%, 所以建筑节能意义重大。建筑物使用由新型二氧化硅纳米多孔气凝胶复合的保温隔热墙体材料是节约能源, 提高建筑的居住和使用功能的一个重要措施^[1-3]。二氧化硅气凝胶是一种新型纳米多孔材料, 密度非常低, 孔洞率和比表面积分别可达 90% 和 1000m²/g

以上。由于其内部具有高通透性的三维纳米多孔网络结构, 纳米孔的孔径小于空气分子的平均自由程等特性, 故具有良好的阻热性质, 热导率可低至 0.01 w/mk, 是目前最好的绝热材料^[4, 5]。将这种低热导率的材料与传统的水泥砂浆混合做成墙体材料可有效提高建筑物的保温隔热效果。但是纳米多孔气凝胶通常在超临界条件下形成, 制备成本很高, 难以大量生产并推广应用。

常压干燥可以大大降低制作二氧化硅气凝胶的费用, 制备的气凝胶表面特性可调, 便于与常规的建筑用水泥砂浆复合。这样的复合砂浆用于建筑物墙面, 对降低墙体的热导率有明显的作^[6-8], 开创了一种新型的高效节

基金项目: 国家自然科学基金委重点项目 (50802064);
作者简介: 倪星元 (1952-), 男, 浙江宁波人, 高级工程师。

能建筑保温隔热墙体材料。本文介绍了二氧化硅纳米多孔气凝胶和复合水泥砂浆板的制备,及提高墙体材料保温隔热特性的研究工作。通过对材料的导热及复合性能的分析,讨论了气凝胶制备及表面特性对复合材料的影响效果并展望了推广应用的前景。

2 实验

2.1 制备气凝胶的原料

以正硅酸乙酯 (TEOS) 为前驱体;以乙醇为溶剂;以三甲基氯硅烷 (TMCS) 和六甲基二硅醚 (MM) 为修饰剂制备成纳米二氧化硅多孔气凝胶。复合材料主要为水泥砂浆 (保温板粘结剂,抹面砂浆,锚固砂浆)。

2.2 二氧化硅气凝胶的制备

采用常压制备工艺,流程图如下:将上述原料按适当比例混合,均匀搅拌后进入自发的溶胶-凝胶过程 (见图 1),相继开始水解和缩聚反应,形成湿凝胶。为获得理想的纳米多孔结构,在一段时间凝胶后再以酒精浸泡老化数天。

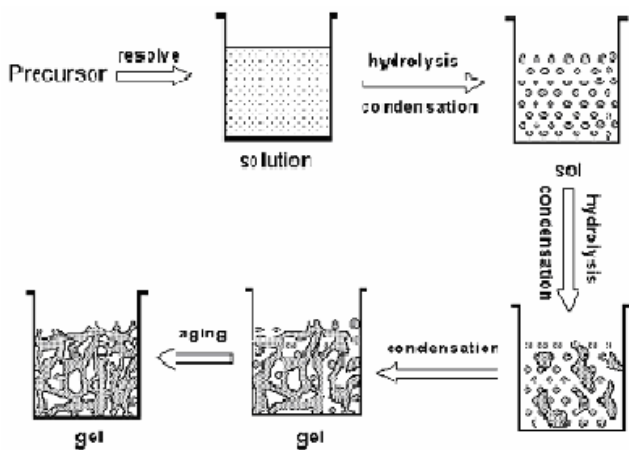


图.1 溶胶-凝胶过程

Fig 1. Process of sol-gel

湿凝胶制成气凝胶的过程,分为两个步骤:表面修饰替换,干燥。

将老化后湿凝胶浸泡于修饰剂溶液中进行气凝胶内部纳米结构的表面修饰。数天后取出,按不同的温度和时间加温干燥数小时,即可分别得到具有疏水或亲水表面特征的二氧化硅纳米多孔气凝胶。

2.3 气凝胶与水泥砂浆的复合

按一定的质量比将疏水或亲水的 SiO₂ 气凝胶与水泥砂浆混合,再加入适量水搅拌均匀。掺入的水量与加入的气凝胶的多少和种类有关,亲水气凝胶加入水的量大于疏水气凝胶。在砂浆熟化过程中将配好的砂浆复合物倒入模具,干燥后形成气凝胶复合试样板。

2.4 性能测试

使用 Hot Disk 热常数分析仪 (瑞典 Hot Disk 制造,基于瞬变平面热源法) 测量试样的热导率。用刀片敲击和刮擦复合试样的表面,观察表面的脱落情况,判定强度。将复合试样放置一段时间,观察是否出现开裂。

3 结果与讨论

3.1 复合水泥砂浆保温隔热性能比较

疏水或亲水的 SiO₂ 气凝胶以不同比例与各类水泥砂浆复合,制备成水泥板试样,经对两组典型的试样热导率测量,数据如表 1 所示。

表 1. 复合水泥砂浆保温隔热性能比较 (单位: w/mk)

Table 1. The insulator properties in the composed with cement mortar (w/mk)

| | 保温板粘结砂浆 | 抹面砂浆 | 锚固砂浆 |
|------------------------------------|---------|------|------|
| 气凝胶: 水泥砂浆=0: 1 | 0.84 | 0.65 | 0.64 |
| 疏水 SiO ₂ 气凝胶: 水泥砂浆=1: 4 | 0.11 | 0.15 | 0.14 |
| 亲水 SiO ₂ 气凝胶: 水泥砂浆=1: 4 | 0.14 | 0.17 | 0.19 |
| 疏水 SiO ₂ 气凝胶: 水泥砂浆=1: 9 | 0.33 | 0.15 | 0.22 |
| 亲水 SiO ₂ 气凝胶: 水泥砂浆=1: 9 | 0.26 | 0.25 | 0.22 |

上表列出的数据显示掺了气凝胶后各类水泥砂浆的导热系数均有大幅下降,其中用作保温板粘结的砂浆的热导率从 0.84 最低可降低到 0.11;抹面砂浆的热导率从 0.65 降到 0.15;锚固砂浆的热导率从 0.64 也可降到 0.14。实验表明气凝胶的掺入能够有效降低水泥砂浆的热导率,具有明显的保温隔热作用。

控制修饰和干燥的条件可分别获得疏水或亲水气凝胶。表 1 的数据表明掺入疏水气凝胶的样品的热导率要小于掺入亲水性气凝胶的样品的热导率。这主要

是由于空气中的水分子非常容易被亲水气凝胶的表面所吸附,两者相互作用,侵蚀内部的硅骨架,使原有的纳米孔坍塌,体积密度提高,最后导致热导率上升,阻热能力下降。

实验还表明当气凝胶的掺入量的比例为 1: 9 时,制得复合水泥砂浆试样强度下降很小。而当增大气凝胶掺入量,比例达到 1: 4 时,试样的机械强度和粘结强度明显下降,且很容易发生开裂。这只是气凝胶掺入使水泥相对含量降低的影响,气凝胶本身对水泥砂浆的机械强度和成型后开裂没有影响。

影响热导率的因素主要是在气凝胶制备过程中所形成的纳米多孔网络结构和疏水表面。

3.2 溶胶-凝胶和老化过程对气凝胶纳米多孔网络结构形成的影响

在溶胶-凝胶过程中,同时发生水解与缩聚反应。硅前驱体在水解-缩聚初期首先生成均匀分布于溶剂的初级颗粒,这些颗粒与单体之间继续水解-缩聚将形成骨架,构建成初级的网络结构;网络结构继续缩聚成长,最终达到凝胶点,溶胶就转化为凝胶,形成以 Si-O-Si 键网络结构。胶体的酸碱度将严重影响水解-缩聚过程中形成的骨架的形状和强度。酸性催化形成的骨架较细密,而碱性催化则骨间较粗壮,但纳米孔的尺寸和比例受到影响。

胶体形成凝胶以后,水解-缩聚反应实际并未完全结束,因此有必要进行老化处理。这是因为骨架内还存在部分最初的溶胶,这些溶胶中还含有可以水解-缩聚的颗粒或单体,在老化的过程中这些颗粒或单体仍将慢慢缩聚到凝胶骨架上。这个过程会使骨架进一步完善,但也可能使骨架发生结构重组。通过“老化”能够使凝胶刚性增强,但凝胶在老化的同时也会有收缩,影响到纳米孔结构。

纳米孔结构是低热导率的保证,因此必须充分注意在结构强度和孔结构两者之间给与适当的平衡。

3.3 表面修饰的作用及机理

将纳米多孔气凝胶用于建筑保温,降低制备成本是个重要的前提,采用常压干燥技术是实现这个前提的重要手段。气凝胶在干燥过程中有一个先收缩再反弹的过程,收缩是由凝胶孔洞中液体挥发,骨架表面

粘结,张力突发引起的。表面修饰可将在凝胶过程中在网络表面形成的硅羟基替换成为硅甲基,因此可以避免凝胶在干燥过程中表面羟基由于脱水缩聚而相互粘结。同时孔洞内的高表面张力液体被低表面张力的修饰剂替换,使孔壁表面基团的粘连和表面张力的破坏得到有效遏制。在稍后的反弹过程中由于此时的凝胶网络表面已经没有羟基可缩聚,便形成永久粘连,故而使干燥后网络回复到原来湿凝胶时的状态,这样最终实现了常压状态下干燥,得到具有纳米网络结构的 SiO₂ 气凝胶。

采用低表面张力的六甲基二硅醚作为修饰液溶剂,置换孔洞中的水、乙醇、HCl 等液体,使三甲氯硅烷能够顺利和有效地对凝胶网络结构的表面进行修饰,使气凝胶的孔洞结构能更好地得到保持。

4 结论

采用溶胶-凝胶技术和常压修饰、干燥的方法制备二氧化硅气凝胶,并将其与建筑用水泥砂浆混合,制备了水泥掺杂气凝胶材料。实验表明使用气凝胶能够有效改善水泥板的保温性能,较合适的掺杂比例是气凝胶质量分数为 10%,可将热导率从 0.6~0.8w/mK 降低至 0.2~0.3w/mK。对亲水和疏水两种不同气凝胶的掺杂效果进行了比较,从热导率角度,疏水气凝胶制备的水泥板稍低。纳米多孔二氧化硅气凝胶具有的优良阻热性能,可望在建筑保温领域发挥重要作用。

References (参考文献)

- [1] 倪文、张丰收,热流在多孔绝热材料中的传导原理及绝热材料的优化设计,新型建筑材料,2001(2),31-33.
- [2] Schlegel, E.; Haeussler, K. S.; Seifat, H., Micro-Porosity and its use in highly efficient thermal insulating materials, CFI Ceramic Forum International, 76(8), 7-10, 1999.
- [3] Lysenko, V.; et.al., Study of nano-porous silica with low thermal conductivity as thermal insulating material, Journal of Porous Materials, 7(1), 177-182, 2000.
- [4] J. Fricke, Aerogels and their applications [M]; *Journal of Non-Crystalline Solids*; 1992(专辑).
- [5] 沈军,王珏等,气凝胶-一种结构可控的新型功能材料, *材料科学与工程* 12(3), 1, 1994.
- [6] 倪星元,张志华,黄耀东,周斌,吴广明,沈军 纳米多孔二氧化硅气凝胶的常压制备及应用, *功能材料* 2004 增刊 35 卷(2004), 2761-2763.
- [7] 张志华,倪星元,沈军,杨庙祥 疏水型二氧化硅气凝胶的常压制备及吸附性能研究, *同济大学学报(自然科学版)* 33 卷 12 期(2005.12), 1641-1645.
- [8] 史非,王立久 环境气压干燥制备多孔二氧化硅气凝胶的研究进展, *材料导报* 19 卷第 4 期(2005.4), 20-23.