

# 碳纳米管掺杂 SiO<sub>2</sub> 气凝胶隔热材料的制备与性能表征

张贺新, 赫晓东, 李 垚

(哈尔滨工业大学 复合材料与结构研究所, 黑龙江 哈尔滨 150001)

**摘 要:** 以正硅酸乙酯(TEOS)和碳纳米管(CNTs)为原料, 采用溶胶-凝胶法和常压干燥法制备不同碳纳米管(CNTs)含量的 SiO<sub>2</sub> 气凝胶隔热材料。采用 DET、SEM、XRD 等测试方法考察了添加 CNTs 对 SiO<sub>2</sub> 气凝胶比表面积、孔结构特征和密度的影响。结果表明: 添加 CNTs 不仅能够增强 SiO<sub>2</sub> 气凝胶的强度, 而且能够在很大程度上提高气凝胶的比表面积, 使孔结构分布更加均匀。

**关键词:** SiO<sub>2</sub> 气凝胶; 碳纳米管; 孔结构; 比表面积

中图分类号: TB383

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2007)S1-0567-03

## 1 引言

气凝胶(Aerogels)作为一种超级隔热材料被认为是目前质量最轻、隔热性能最好的固态材料, 具有其它隔热材料无与伦比的优越性<sup>[1,2]</sup>。气凝胶一般由溶胶-凝胶法结合超临界或非超临界干燥技术制得, 是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, 其孔隙率高达 80%~99%, 网络胶体颗粒尺寸为 3~20 nm, 典型孔隙尺寸小于 50 nm, 由于这个尺寸明显小于分子平均自由程, 因而有效地限制了固态和气态热传导, 使其在常温下具有极低的热导率<sup>[3]</sup>。

然而由于气凝胶本身固有的脆性以及 SiO<sub>2</sub> 气凝胶本身具有在 3~5 μm 区域内的红外热辐射的能力, 因此使其热辐射热导率会随着温度升高而迅速增加, 从而成为制约其广泛应用的瓶颈。但是如果在气凝胶材料中掺入遮光剂(如炭黑、TiO<sub>2</sub> 等)<sup>[4~8]</sup>, 则由红外热辐射引起的热传导作用将会大大减小, 同时纤维类介质的加入有望改善气凝胶本身的脆性问题, 本工作尝试用碳纳米管(CNTs)作为添加物, 来改善 SiO<sub>2</sub> 气凝胶本身的脆性和高温热辐射性能。

## 2 实验方法

实验用化学试剂为: 正硅酸乙酯(TEOS, 化学醇, 沈阳市试剂厂); 无水乙醇(分析醇, 长春市化学试剂

厂); 盐酸(分析醇, 哈尔滨新春化工厂); 碳纳米管(深圳纳米港有限公司); 蒸馏水。

实验中先将无水乙醇和碳纳米管按一定配比放入烧杯中进行超声波分散 60 min, 然后把 TEOS 和水按照预定配比的溶液加入到无水乙醇和碳纳米管溶液中, 在加热条件下充分搅拌, 待温度达到 50 °C 时, 加入 0.25 mol/L 的 HCl, 保持溶液恒温并继续搅拌, 直到溶液开始凝胶为止。将湿凝胶移到干燥箱中, 并保持温度 50 °C, 30 min 后加入老化液并老化 60 min, 最后用正庚烷对凝胶进行溶剂替换 24 h, 然后继续干燥直到转变为干凝胶。

用日立 S-4700 型电子扫描和电子探针进行显微组织检测分析, 比表面积和孔结构特性在 Micromeritics 公司的 TriStar3000 全自动化表面积和孔隙度分析仪器上进行, 表现密度用比重瓶法测量。

## 3 结果与讨论

### 3.1 XRD 和孔结构

图 1 是纯 SiO<sub>2</sub> 与碳纳米管含量为 5%(体积分数 φ%, 下同)的 SiO<sub>2</sub> 气凝胶的 XRD 图谱, 可以看出, 纯的 SiO<sub>2</sub> 气凝胶为非晶态, 而在含碳纳米管的 SiO<sub>2</sub> 气凝胶低角度区可以检测到 CNTs 的存在。

图 2 是不同 CNTs 含量的 SiO<sub>2</sub> 气凝胶孔结构特性分布规律。可以看出, 随着 CNTs 的加入, 孔径逐渐变窄, 比表面积也逐渐增大。图 3 是吸附等温曲线变

收稿日期: 2007-02-15

基金项目: 国家 863 项目(2004AA763020)及新世纪优秀人才计划基金项目(NCET)资助

作者简介: 张贺新, 女, 1981 年生, 博士生, 哈尔滨工业大学复合材料与结构研究所, 黑龙江 哈尔滨 150001, 电话: 0451-81906206, E-mail: zhanghexin1981@hit.edu.cn

化规律，可以看出等温线明显越来越滞后，大约在相对压力达到 0.6 时，吸附剂的孔结构中产生毛细凝聚，吸附量急剧增大，其中，体积分数 20% CNTs 的 SiO<sub>2</sub> 气凝胶孔径分布相对较小，比表面积较高。

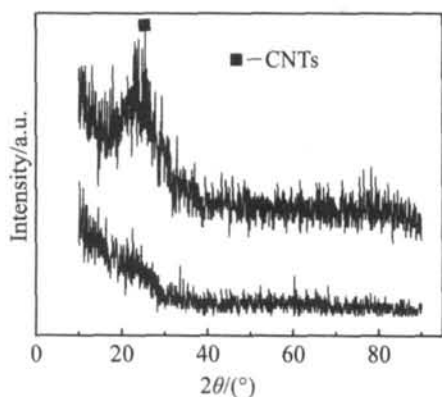


图 1 CNTs/SiO<sub>2</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 气凝胶的 XRD 图谱

Fig.1 XRD pattern of CNTs/SiO<sub>2</sub> aerogel: (a) 5% CNTs; (b) 0% CNTs

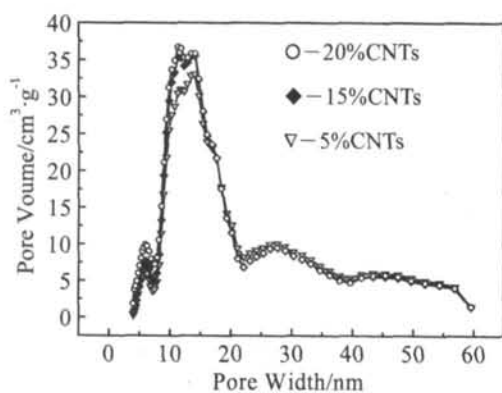


图 2 CNTs/SiO<sub>2</sub> 气凝胶孔径分布曲线

Fig.2 Curve of pore distribution for CNTs/SiO<sub>2</sub> aerogel with different CNTs content

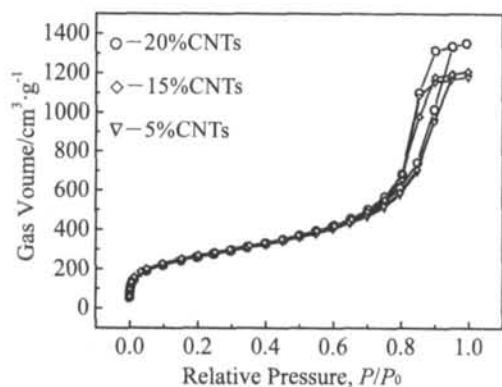


图 3 CNTs-SiO<sub>2</sub> 气凝胶吸附-脱附曲线

Fig.3 Adsorption-desorption N<sub>2</sub>-isotherm for the CNTs-SiO<sub>2</sub> aerogel

由表 1 可知，比表面积最大达到 1308.5 m<sup>2</sup>/g，而

孔径为 7.07 nm 左右，密度也随 CNTs 含量增加略有降低。可见碳纳米管的加入有效地降低了孔径大小和分布规律。特征

表 1 含有不同 CNTs 含量的 SiO<sub>2</sub> 气凝胶的密度和孔结构  
Table 1 Density and pore structure characteristic for SiO<sub>2</sub> aerogel with different CNTs content

No.	CNTs content, φ/%	ρ/g·cm <sup>-3</sup>	S <sub>BET</sub> /m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	d <sub>ave</sub> /nm
1	Without	0.405	919.5	11.5
2	5	0.395	1002.1	9.09
3	15	0.387	1138.6	8.75
4	20	0.381	1308.5	7.07

### 3.2 微观结构分析

图 4 分别是纯 SiO<sub>2</sub> 及 5% CNTs、15% CNTs、20% CNTs 含量的 SiO<sub>2</sub> 气凝胶表面微观结构。从图 4a 可以

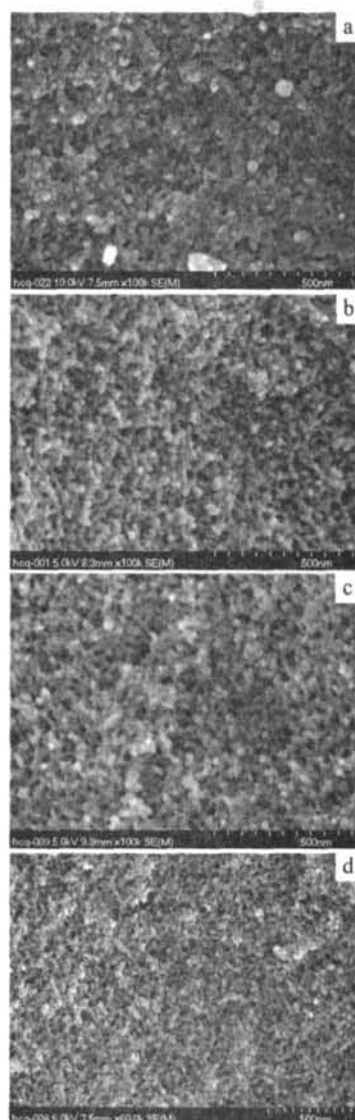


图 4 不同 CNTs 含量的 CNTs/SiO<sub>2</sub> 气凝胶的 SEM 照片

Fig.4 SEM images of CNTs/SiO<sub>2</sub> aerogel with different CNTs content: (a) pure SiO<sub>2</sub> aerogel, (b) 5% CNTs, (c) 15% CNTs, and (d) 20% CNTs

看出, SiO<sub>2</sub> 胶体颗粒较粗, 而且孔分布不均匀。而从图 4b 可以看到 SiO<sub>2</sub> 颗粒分布比较均匀, 呈现三维多孔网络结构分布趋势。随着 CNTs 含量的进一步提高, SiO<sub>2</sub> 胶体颗粒的尺寸明显逐渐变小, 孔径也逐渐变小且均匀分布, 这与前面孔结构特性的分析是一致的。说明了 CNTs 的存在能有效抑制 SiO<sub>2</sub> 胶体颗粒的聚积和长大。

图 5 是 CNTs-SiO<sub>2</sub> 气凝胶断口分布。在电镜下还发现表面吸附有大量的凝胶粒子, 管径比原始 CNT 要宽。可以看到 CNTs 分布在 SiO<sub>2</sub> 气凝胶中起到了骨架的支撑和桥联作用, 在一定程度上改善了气凝胶的脆性特征。

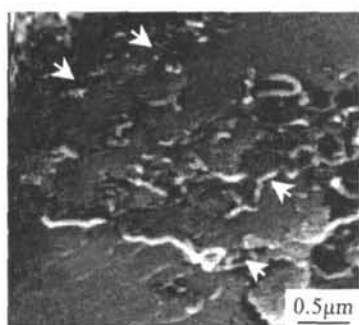


图 5 20% CNTs-SiO<sub>2</sub> 气凝胶的断口照片

Fig.5 Fracture morphology of 20% CNTs-SiO<sub>2</sub> aerogel

## 4 结论

1) 用溶胶-凝胶法制备了不同 CNTs 含量的 SiO<sub>2</sub>

气凝胶隔热材料。随着 CNTs 的加入, 孔径逐渐变窄, 比表面积也逐渐增大。等温线明显越来越滞后, 大约在相对压力达到 0.6 时, 吸附量急剧增大。

2) SiO<sub>2</sub> 气凝胶的最大比表面积达到 1308.5 m<sup>2</sup>/g, 而孔径为 7.07 nm 左右, 密度也随 CNTs 含量增加略有降低。

3) 随着 CNTs 含量的进一步增高, SiO<sub>2</sub> 胶体颗粒的尺寸明显逐渐变小, 孔径也逐渐变小且均匀分布

## 参考文献 References

- [1] Fricke J, Emmering A. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*[J], 1998, 13: 299
- [2] Sheng Jun(沈 军) et al. *J Inorga Mater(无机材料学报)*[J], 1995, 10(1): 69
- [3] Poco J F, Satcher J H, Hubesh L W. *Journal of Non-Crystalline Solides*[J], 2001, 285: 57
- [4] Kwon Y G, Choi S Y. *Journal of Materials Science*[J], 2000, 35: 6075
- [5] Zeng Y W, Riello P, Benedetti A et al. *Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 1995, 185: 78
- [6] Kohama K et al. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*[J], 1998, 13: 1033
- [7] Chen Guoqing(陈国清) et al. *Materials Science and Technology(材料科学与工艺)*[J], 2004, 12(1): 20
- [8] Wu Z G, Zhao Y X, Liu D S. *Microporous and Mesoporous Materias*[J], 2004, 68: 127

## Synthesis and Characterization of SiO<sub>2</sub> Thermal Insulation Aerogel Doped CNTs

Zhang Hexin, He Xiaodong, Li Yao

(Center for Composite Materials, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

**Abstract:** SiO<sub>2</sub> aerogel doped CNTs with different contents were prepared using TEOS and CNTs as raw materials. The prepared aerogels doped with CNTs are characterized by DET, SEM and XRD. The results show that the CNTs dopants can reinforce the strength of SiO<sub>2</sub> aerogel and the pores distributed uniformly compared to pure SiO<sub>2</sub> aerogel. Moreover the specific surface areas are increased and the pore size is decreased due to the CNTs dopant. The tube diameter for CNT is increased and surrounded by gel particles which are attributed to the effect of surface adsorption for CNTs.

**Key words:** SiO<sub>2</sub> aerogel; CNTs; pore structure; specific surface areas

**Biography:** Zhang Hexin, Candidate for Ph. D., Center for Composite Materials, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, P. R. China, Tel: 0086-451-81906206, E-mail: zhanghexin1981@hit.edu.cn