

气凝胶的绝热特性及应用进展

刘 超 张 颖 朱照琪 孙寒雪 魏慧娟 李 安*

(兰州理工大学石油化工学院,兰州 730050)

摘 要 纳米材料是由粒径 1~100nm 超微粒子凝聚而成的块状、薄膜状和多层膜状的一类新型材料,近年来被广泛研究和应用。气凝胶是具有大比表面积、低密度、低热导率、高孔隙率的一种新型纳米绝热材料。介绍了气凝胶的种类、性能以及在建筑绝热领域的特性,指出生产质量更轻、成本更低、工艺更简单、吸附性更强的气凝胶是未来主要的研究方向。

关键词 纳米材料,气凝胶,低热导率,高孔隙率,建筑领域

Progress on adiabatic characteristics and application of aerogel

Liu Chao Zhang Ying Zhu Zhaoqi Sun Hanxue Wei Huijuan Li An

(College of Petrochemical Technology, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050)

Abstract Nanomaterials are a new type of block-like, film-like and multi-layered film which is formed by the aggregation of ultrafine particles with a particle size of 1nm to 100nm. It has been widely studied and used in recent years. Aerogel is a new type of nano-insulation material with large specific surface area, low density, low thermal conductivity and high porosity. The types and properties of aerogels and their characteristics in the field of building insulation were mainly introduced. It was pointed out that aerogels with lighter production quality, lower cost, simpler process and stronger adsorption were the main research directions of scientists in the future.

Key words nanomaterial, aerogel, low thermal conductivity, high porosity, architectural field

“加快生态文明体制改革、建设美丽中国”是十九大报告的重要议题,建筑领域的绿色低碳发展是实现“美丽中国”目标的重要途径。建筑能耗是指建筑物在使用过程中,如照明、空调、采暖等每年所消耗的能量总和。随着人民生活水平的不断提高,建筑能耗持续增长,从而加剧了我国能源资源供应与经济社会发展的矛盾,最终导致全社会能源短缺。 CO_2 的排放也是全世界面临的一个重大问题,建筑物每年排放数亿吨 CO_2 , 排放的 CO_2 占温室效应的 30%^[1]。随着国民经济的发展,海洋环境污染问题日益严重,严重影响到整个海洋生态链。因此,导致环境污染的因素备受关注^[2]。

1 气凝胶的种类、性能及应用

气凝胶又称干凝胶。气凝胶是世界上最轻的固体,又称“蓝烟”或者“固态烟”,其密度为 38.3

kg/cm^3 。气凝胶一般可分为硫系、硅系、碳系以及金属氧化物系气凝胶等。

气凝胶是具有纳米结构的超级隔热材料,空气导热系数为 1/2,因优异的绝热性而被广泛应用于建筑领域,从而达到节能的目的。 SiO_2 气凝胶是较为常见的一种硅系气凝胶,具有优良的隔音效果和保温隔热性能,其强度低、脆性大,常压制备过程中由于存在毛细管压力,因此增加其尺寸较困难。一般采用纤维作为增强材料与 SiO_2 气凝胶复合,制成纤维复合材料进一步提高其机械性能和实用性能^[3]。

1.1 纤维素气凝胶的应用

纤维素气凝胶作为良好的绝热材料具有密度小、机械强度高、导热系数低的优势,能够有效降低家电和建筑物的导热系数。服装生产企业会产生大量的废棉织物,这些旧衣服和剩余物料通常通过填

基金项目:国家自然科学基金项目(51663012,51462021)

作者简介:刘超(1994-),男,硕士研究生,主要从事共轭微孔材料和阻燃材料研究工作。

联系人:李安(1973-),男,研究员,博士生导师,主要研究领域为微纳孔化工材料。

埋或者焚烧等方法处理,从而造成资源浪费和环境污染等问题。为有效利用废棉织物并降低环境污染,Wang 等^[4]通过微波激活纤维素脂提取未酯化的纤维素;Bendahou 等^[5]开发了一种机械化学方法将从废布料中制备的羧酸酯官能化纤维素用于脱除水中的阳离子染料;Sun 等^[6]通过水解废棉料从中提取微晶形纤维素,并将其引入聚乙烯醇(PVA)制备复合材料;Zhang 等^[7]利用离子液体预处理废棉料,从而使细菌纤维素产生高质量的碳源。

纤维素气凝胶易燃、机械强度低,难以应用于绝热材料。Yu 等^[8]以废棉织物为原料,通过原位合成法合成纳米氢氧化镁颗粒。以 *N*-羟甲基二甲基膦酰丙酰胺(MDPA)和 1,2,3,4-丁烷四羧酸(BTCA)作为添加剂,通过后交联法以及冷冻干燥制备出含氢氧化镁颗粒的海绵状轻质阻燃纤维素纳米纤维(CNF)复合气凝胶。CNF/BTCA/MDPA 复合气凝胶表现出优异的阻燃性能和自熄性能,可使火焰在 40s 内熄灭,其电导率从 0.056 W/(m·K)提高到 0.081 W/(m·K),比表面积从 38.8 cm²/g 减小到 37.6 cm²/g,说明纤维素复合气凝胶具有良好的保温性能^[9]。由于制备方法简单,成本低以及携带方便,因此有利于规模化生产绿色建材。与纯 CNF 气凝胶相比,CNF/BTCA/MDPA 复合气凝胶的弹性随着柔韧性略有下降,但仍表现出优异的热性能和绝缘性能,导热系数低至 0.03258 W/(m·K)。集多种性能于一体的 CNF 气凝胶有望作为绝缘体用于防火服或高级太空服^[10]等热保护装备。

1.2 碳系气凝胶的应用

有机污染物和石油泄漏造成的生态污染引起广泛重视,科研人员已研制出新型高效吸收剂用于吸收和分离有机污染物。超轻、可压缩、耐火的石墨烯气凝胶可以高效地回收有机液体,特别是疏水性与高孔隙度的结合,提高了石墨烯气凝胶的吸收速度^[11]。

石墨烯气凝胶亲油且密度低,可用于海洋中废油的回收利用。2014 年 Li 等^[12]利用石墨烯气凝胶快速高效地吸油并实现循环利用,为处理海水中的废油提供了很好的方法。该课题组通过氧化乙二醇与石墨烯的一步还原和自组装得到压缩石墨烯气凝胶,然后冷冻干燥。制备的石墨烯气凝胶具有良好的可压缩性、可变电阻性和耐火性^[13]。高孔隙率允许具有疏水性的石墨烯气凝胶吸收不同的有机液

体,实验证明收集废油的过程是吸收-挤压的过程,其原理是石墨烯气凝胶中嵌入了铁磁性 Fe₃O₄ 纳米粒子,使得石墨烯气凝胶带有铁磁性,具有磁场的石墨烯气凝胶可以自行压缩挤压废油,实现了智能可控性和磁驱动性。

碳系气凝胶可以提高催化性能。2015 年 Xu 等^[14]将 Fe₃O₄ 负载于气凝胶上,发现负载 Fe₃O₄ 的气凝胶其催化性能优于纯 Fe₃O₄ 粒子。原因是负载 Fe₃O₄ 的气凝胶,其多孔性增大了反应物与催化剂的接触面积,从而使催化性能得到提高。

气凝胶良好的导电性使其广泛应用于电容器以及电极材料。Park 等^[15]通过自组装三维框架制备了石墨烯氧化物(rGO)-聚吡咯(PPy)杂化气凝胶。傅里叶变换红外光谱、拉曼光谱、热重分析、X 射线衍射、扫描电子显微镜、透射电子显微镜和氮气吸附-脱附表征表明,rGO 和 PPy 之间相互作用强,PPy 可以提高 rGO 气凝胶的电化学电容,rGO 极大地提高了 PPy 组件的机械性能^[16]。

药物定点释放是水凝胶的一项重要应用。Bai 等^[17]利用 GO 和 PVA 制备了对 pH 敏感的 PVA/GO 复合水凝胶并用于生理选择性药物释放。研究表明,PVA/GO 复合水凝胶具有生物相容性和 pH 敏感性,当药物到达胃部时,胃液中的 pH 为 2 左右,PVA/GO 复合水凝胶可以准确地使药物进行定点释放,从而提高药效。

2 气凝胶在绝热方面的应用

提高建筑物的能源效率对实现 2015 年巴黎协议提出的目标至关重要,硅系气凝胶可以在不影响舒适度的情况下降低能源消耗^[18],从而减少温室气体的排放。随着人口的增加和城市建筑的持续增长,建筑能耗加上能源成本过高以及温室气体排放的不断增加,这些问题与全球气候危机交织在一起。目前英国的住宅建筑能耗占总能源的一半,占该国碳排放量的 1/3 左右,约 80% 的热量用于房屋和其他建筑物,其余 20% 用于工业各部门^[19]。美国住宅建筑消耗占到总能源的 21.7%。硅系气凝胶作为一种结构可控的纳米多孔材料,具有成本低的优势,在提高建筑物能源效率方面具有巨大的潜力。为此,研究人员对气凝胶提高建筑物能源效率的方法进行了研究^[20],但目前有关气凝胶在建筑能源技术中的应用以及屋顶冷却、地源热泵和热交换器、绝缘

和热能储存系统^[21]中的应用尚未见报道。

无机气凝胶和聚合气凝胶广泛应用于材料领域。无机气凝胶由于脆性大容易发生断裂^[22],而聚合气凝胶则趋于低模块化和高可燃性。为了克服这些缺点,研究者通过在 PVA 气凝胶支架上镀 SiO₂ 保护层制备了微孔 PVA 气凝胶/SiO₂ 纳米复合材料。采用这种新型制备方法,可以明显改善 PVA 气凝胶/SiO₂ 纳米复合材料的机械性能。该复合材料由于含有 SiO₂ 而表现出优异的耐火性能,保护层可阻止有机物的传热和质量损失,用氟碳硅烷处理后,纳米复合材料表现出耐用性和超疏水性,可用于建筑物防火层^[23]。

绝缘保温节能技术可以使用较少的能源和热量使建筑物冬暖夏凉^[24],因此降低了温室气体的产量。隔热被认为是一种简单高效而又高度节能的方式,隔热气凝胶材料由一种材料或具有高热特性的复合材料构成,具有降低热流率的功能,可用于住宅、商店、办公楼等^[25]。保温能够保持建筑物内部的冷热对流并可以防止周围热量扩散。此外,隔热还可以带来包括消防安全、舒适度、冷凝控制和声音控制^[26]等好处,隔热和隔音气凝胶材料的开发目前处于起步阶段。绝缘材料通常包括玻璃纤维、矿棉、泡沫及其他材料^[27]。相关文献^[28]介绍了新型气凝胶绝缘材料的重要参数、材料特性(密度、导热率和比热)以及声学(吸声和绝缘性能)方面的绝缘特性。

绝缘的另一个优势是降低成本。建筑物保温可以通过大量能源为净能量平衡带来积极贡献,通过绝缘所节省的能源多于生产绝缘材料消耗的能源。随着能源生产企业生产成本的提高以及人们对能源需求的不断增加,促使 2/3 的能源材料都用于建筑领域^[29]。为了防止这些问题的出现,建筑围护结构显得非常重要,其功能是为居民提供舒适的环境以及减少相应的能源消耗。

目前由聚苯乙烯和复合材料制成的传统隔热产品因为价格合理,可以降低建筑成本而广泛应用于建筑和制造领域。然而,传统的隔热材料已经变得越来越厚,导致建筑物结构更为复杂^[30]。此外,在建筑物使用绝缘材料的情况下,如果长时间吸收气流中的泄漏水或蒸汽,可能会因受到外部冲击而使建筑物受损或在火灾时释放有毒气体。因此,应从环保和节能等方面考虑开发新型气凝胶保温材料,

以弥补传统保温材料的缺陷,尽管高价格阻碍了气凝胶在建筑材料方面的应用,但随着制造工艺的改进以及生产成本的不断降低,可以通过使用水泥绝缘体包裹气凝胶的方法解决^[31]。

3 结语

随着科技的不断进步,纳米微孔绝热材料的开发以及使用越来越受重视。而气凝胶作为目前世界上最受瞩目的固体材料之一,随着生产成本的不断降低和制备技术的不断完善,其应用前景非常广阔。但目前有关气凝胶以及复合气凝胶的研究还不成熟,因此生产质量更轻、成本更低、工艺更简单、吸附性更强的气凝胶是未来主要的研究方向。随着对气凝胶研究的不断深入,相信在不久的将来气凝胶将在工业生产、国防和其他领域发挥越来越重要的作用。

参考文献

- [1] Guo L, Chen Z, Lyu S, et al. Highly flexible cross-linked cellulose nanofibril sponge-like aerogels with improved mechanical property and enhanced flame retardancy [J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 179: 333-340.
- [2] Ghanadpour M, Carosio F, Larsson P T, et al. Phosphorylated cellulose nanofibrils: a renewable nanomaterial for the preparation of intrinsically flame-retardant materials [J]. Biomacromolecules, 2015, 16(10): 3399-3410.
- [3] Qi H, Liu J, Pionteck J, et al. Carbon nanotube-cellulose composite aerogels for vapour sensing [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2015, 213: 20-26.
- [4] Wang D Y, Das A, Leuteritz A, et al. Structural characteristics and flammability of fire retarding EPDM/layered double hydroxide (LDH) nanocomposites [J]. RSC Advances, 2012, 2(9): 3927-3933.
- [5] Bendahou D, Bendahou A, Seantier B, et al. Nano-fibrillated cellulose-zeolites based new hybrid composites aerogels with super thermal insulating properties [J]. Industrial Crops and Products, 2015, 65: 374-382.
- [6] Sun R, Chen H, Li Q, et al. Spontaneous assembly of strong and conductive graphene/polypyrrole hybrid aerogels for energy storage [J]. Nanoscale, 2014, 6(21): 12912-12920.
- [7] Zhang J, Chen P, Oh B H, et al. High capacitive performance of flexible and binder-free graphene-polypyrrole composite membrane based on in situ reduction of graphene oxide and self-assembly [J]. Nanoscale, 2013, 5(20): 9860-9866.
- [8] Yu C, Ma P, Xi Z, et al. All-solid-state flexible supercapacitors

- based on highly dispersed polypyrrole nanowire and reduced graphene oxide composites[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6(20):17937-17943.
- [9] Xu Y, Sheng K, Li C, et al. Self-assembled graphene hydrogel via a one-step hydrothermal process[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(7):4324-4330.
- [10] Liu X, Qian T, Xu N, et al. Preparation of on chip, flexible supercapacitor with high performance based on electrophoretic deposition of reduced graphene oxide/polypyrrole composites[J]. *Carbon*, 2015, 92:348-353.
- [11] Lee B P, Messersmith P B, Israelachvili J N, et al. Mussel-inspired adhesives and coatings[J]. *Annual Review of Materials Research*, 2011, 41:99-132.
- [12] Li Y, Chen J, Huang L, et al. Highly compressible macroporous graphene monoliths via an improved hydrothermal process[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(28):4789-4793.
- [13] Kabiri S, Tran D N H, Altalhi T, et al. Outstanding adsorption performance of graphene-carbon nanotube aerogels for continuous oil removal[J]. *Carbon*, 2014, 80:523-533.
- [14] Xu X, Li H, Zhang Q, et al. Self-sensing, ultralight, and conductive 3D graphene/iron oxide aerogel elastomer deformable in a magnetic field[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(4):3969-3977.
- [15] Park S, Lee K S, Bozoklu G, et al. Graphene oxide papers modified by divalent ions—enhancing mechanical properties via chemical cross-linking[J]. *ACS Nano*, 2008, 2(3):572-578.
- [16] Liang H W, Wu Z Y, Chen L F, et al. Bacterial cellulose derived nitrogen-doped carbon nanofiber aerogel: an efficient metal-free oxygen reduction electrocatalyst for zinc-air battery[J]. *Nano Energy*, 2015, 11:366-376.
- [17] Bai H, Li C, Wang X, et al. A pH-sensitive graphene oxide composite hydrogel[J]. *Chemical Communications*, 2010, 46(14):2376-2378.
- [18] Ye Y, Hu X. A pH-sensitive injectable nanoparticle composite hydrogel for anticancer drug delivery[J]. *Journal of Nanomaterials*, 2016, 2016:57.
- [19] De Fátima Júlio M, Soares A, Ilharco L M, et al. Silica-based aerogels as aggregates for cement-based thermal renders[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2016, 72:309-318.
- [20] Zhao J J, Duan Y Y, Wang X D, et al. A 3-D numerical heat transfer model for silica aerogels based on the porous secondary nanoparticle aggregate structure[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2012, 358(10):1287-1297.
- [21] Lee D S, Manokruang K, Kim B S. Albumin conjugated temperature and pH-sensitive multi-block copolymer, a method of preparation thereof and drug delivery system using the same: US, 9782486[P], 2017-10-10.
- [22] Bheekhun N, Talib A R A, Hassan M R. Aerogels in aerospace: an overview[J]. *Advances in Materials Science & Engineering*, 2013, 2013(48):18.
- [23] Allahbakhsh A, Bahramian A R. Self-assembled and pyrolyzed carbon aerogels: an overview of their preparation mechanisms, properties and applications[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(34):14139.
- [24] Goodman P A, Li H, Gao Y, et al. Preparation and characterization of high surface area, high porosity carbon monoliths from pyrolyzed bovine bone and their performance as supercapacitor electrodes[J]. *Carbon*, 2013, 55:291-298.
- [25] Liang Haiwei, Guan Qingfang, Chen Lifeng, et al. Macroscopic-scale template synthesis of robust carbonaceous nanofiber hydrogels and aerogels and their applications[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2012, 51(21):5101-5105.
- [26] Zhang P, Gong Y, Wei Z, et al. Updating biomass into functional carbon material in ionothermal manner[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(15):12515.
- [27] Stahl T, Brunner S, Zimmermann M, et al. Thermo-hygric properties of a newly developed aerogel based insulation rendering for both exterior and interior applications[J]. *Energy & Buildings*, 2012, 44(1):114-117.
- [28] Xie Zailai, Wu Zhaofeng, Tan Bin, et al. Ionothermal synthesis of microporous and mesoporous carbon aerogels from fructose as electrode materials for supercapacitors[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(12):4497-4505.
- [29] Buratti C, Moretti E, Belloni E. Aerogel plasters for building energy efficiency[M]// *Nano and Biotech Based Materials for Energy Building Efficiency*. Berlin: Springer, 2016:17-40.
- [30] Labanca N, Suerkemper F, Bertoldi P, et al. Energy efficiency services for residential buildings: market situation and existing potentials in the European Union[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2015, 109:284-295.
- [31] Baetens R, Jelle B P, Gustavsen A. Aerogel insulation for building applications: a state-of-the-art review[J]. *Energy & Buildings*, 2011, 43(4):761-769.

收稿日期:2018-06-02

修稿日期:2019-07-22