

DOI:10.16356/j.1005-2615.2017.01.003

真空绝热板用复合吸气剂研究

邸小波 陈照峰

(南京航空航天大学绝热与节能材料国际实验室,南京,211106)

摘要:吸气剂是真空绝热板(Vacuum insulation panel, VIP)的重要组成部分之一,尤其是对于玻璃纤维芯材与有机泡沫芯材不可缺少,因为这些芯材的VIP导热系数对压力变化比较敏感。本文以玻璃纤维芯材的VIP为研究背景,通过对板内残余气体成分分析,开发了一种复合型吸气剂,研究了吸气剂的化学组分、制备工艺及性能参数,利用自制系统测试了吸气剂的吸气性能,探讨了吸气剂的吸附过程与吸附机理。将该吸气剂用于玻璃纤维芯材的VIP中,并与未使用吸气剂的VIP进行对比分析,结果表明该吸气剂能够使VIP的初始导热系数更低、使用寿命更长。

关键词:真空绝热板;导热系数;吸气剂;使用寿命

中图分类号:TB74 **文献标志码:**A **文章编号:**1005-2615(2017)01-0024-05

Investigation of Composite Getter for Vacuum Insulation Panels

DI Xiaobo, CHEN Zhaofeng

(International Laboratory for Insulation and Energy Efficiency Materials, Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, Nanjing, 211106, China)

Abstract: Getter is an indispensable component of vacuum insulation panels (VIPs), especially for glass fiber or polymer foam core materials, thermal conductivity of which is sensitive to the pressure change. In this paper, based on the VIP with glass fiber core material, the residual gas composition is analyzed and the composite getter is investigated, including chemical composition, preparation process and performance parameters. The sorption capacities of getter are measured using a dedicated apparatus, and the sorption process and mechanism are also discussed. It is found that the thermal conductivity of VIP with composite getter is lower and its service life is longer than that of VIP without composite getter.

Key words: vacuum insulation panels; thermal conductivity; getter; service life

近年来,真空绝热板(Vacuum insulation panel, VIP)已广泛应用于冰箱、医用保温箱、冷藏集装箱等对保温要求较高的低温冷藏领域以及新型节能建筑保温领域。玻璃纤维芯材由于固体导热系数低、制作工艺简单及成本低廉等优势,使其成为了最主要的VIP芯材,且已占据了国内外VIP的主要市场^[1-3]。但是,由于玻璃纤维芯材孔隙较大,导热系数随板内压力变化敏感,导致其产品质量稳定性差,使用寿命短^[4]。为了克服玻璃纤维芯

材VIP使用寿命短的优点,最有效的方法就是添加吸气剂,通过吸气剂吸附VIP板内的残余气体以维持板内低的压力,来延长VIP的使用寿命^[2]。

传统的吸气剂一般都需要在400℃以上高温激活才能吸气,其主要应用于高真空及超高真空环境,其激活瞬间吸气速率大,可以提高真空度1~2个量级,但吸气体积小^[5]。VIP由于含有有机薄膜的真空外壳而不能被加热超过150℃,这样传统的吸气剂就不能通过加热激活达到吸气目的。另外,玻

收稿日期:2016-11-30;修订日期:2016-12-22

通信作者:邸小波,男,博士研究生,E-mail:xiaobob_2008@163.com。

引用格式:邸小波,陈照峰.真空绝热板用复合吸气剂研究[J].南京航空航天大学学报,2017,49(1):24-28. DI Xiaobo, CHEN Zhaofeng. Investigation of composite getter for vacuum insulation panels[J]. Journal of Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, 2017, 49(1): 24-28.

玻璃纤维芯材 VIP 板内有效压力范围一般在 $10^{-1} \sim 10^2$ Pa,属于中低真空环境,传统的吸气剂吸附量太小^[4]。SAES 吸气剂公司^[6]开发了一种商品名为 COMBOGETTER[®]的吸气剂,该吸气剂性能优异,而且可以吸附 N_2 ,吸气总量超过 8.53×10^4 Pa·L,但是由于该吸气剂含有钡锂合金,使其在安全性和环保性上存在很大的问题,加之价格昂贵,并没有得到较好的市场推广。陈旭等^[7]研发了一种钨钴合金的非蒸散型吸气剂,激活温度为 $200 \sim 250$ °C,被认为是目前激活温度最低的吸气剂,而对于 VIP 而言, 200 °C 依然太高。汪坤明等^[8]开发了一种新型工艺,将高温吸气剂封离在玻璃管中并激活,装入芯材中制得 VIP 后将玻璃管压碎,使吸气剂达到吸气目的,这种工艺的实际效果并不理想,而且碎玻璃容易刺破 VIP 阻隔膜。

本文以玻璃纤维芯材的 VIP 为研究对象,通过对板内残余气体成分分析,研究了一种复合型吸气剂,包括吸气剂的化学组成、制备工艺参数以及性能测试,并探讨了吸气剂的吸气过程及吸气机理。将该吸气剂用于玻璃纤维芯材的 VIP 中,并对其使用效果进行验证。本文旨在提供一种 VIP 用吸气剂的研究思路,并对 VIP 的可靠性分析及应用推广提供技术支持。

1 板内残余气体成分分析

板内残余气体主要来源于抽真空后的残留气体, VIP 在使用过程中芯材和阻隔膜内壁释放的气体以及透过阻隔膜封口和缺陷处渗透的气体。例如: N_2 , O_2 , H_2O , H_2 等,而选用适当的吸气剂成为消除这些气体的主要手段。对于有机泡沫芯材所释放的气体主要是 CO 和 CO_2 ,而对于玻璃纤维芯材所释放的气体主要是 H_2 ^[6]。透过阻隔膜渗透的气体主要成分是 H_2 , H_2O , N_2 , O_2 , CO_2 ^[9]。本文采用实验室自制的取样系统采集 VIP 板内残余气体的样气,并将其引入安装有四极质谱计的真空系统中,利用四极质谱计对板内的残余气体成分进行分析。通过制作两组相同工艺玻璃纤维芯材的 VIP 样品,对其中一组测试了初始导热系数并分析了板内残余气体成分,对另一组样品在常温常压下放置 2 年后测试其导热系数及板内残余气体成分,结果如图 1,2 所示。

从图 1 可见, VIP 初始导热系数为 2.4 mW/(m·K),此时板内残余气体成分与空气成分类似,主要是 N_2 , O_2 , 少量的 H_2O 及微量的 Ar 和 H_2 ,其中 H_2 可能来自芯材或者阻隔膜的放气,而其他气体主要来自于 VIP 抽真空后残留的空气。

从图 2 可见,2 年后 VIP 导热系数上升到

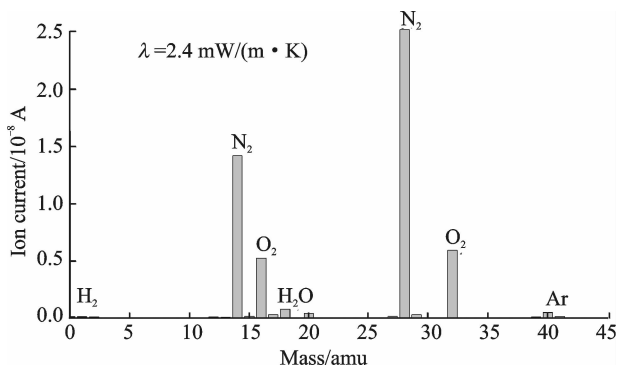


图 1 玻璃纤维芯材 VIP 初始状态板内残余气体成分
Fig. 1 Residual gas composition of VIP with glass fiber core material in initial state

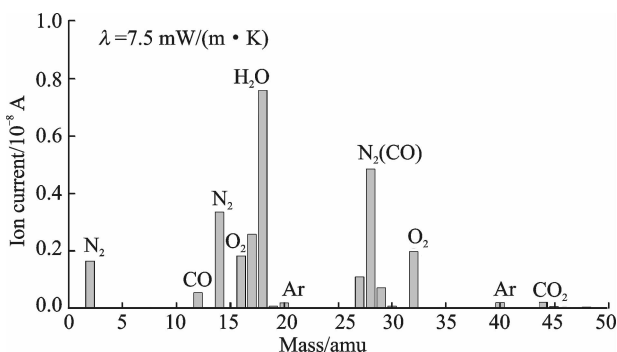


图 2 玻璃纤维芯材 VIP 放置 2 年后板内残余气体成分
Fig. 2 Residual gas composition of VIP with glass fiber core material after two years

7.5 mW/(m·K),而板内残余气体成分与初始状态不同,变为 H_2 , H_2O , N_2 , O_2 , CO 和 CO_2 以及微量的 Ar。其中, H_2 可能来自于芯材和阻隔膜内壁的放气,以及内部有机物的分解,由于 H_2 的质量小,运动速度快,它的导热系数大约是空气的 7 倍,因此对 VIP 的绝热性能非常有害; H_2O 主要来自于阻隔膜的渗透,阻隔袋的热封边与薄膜表面以及角部的缺陷处阻水性能较差,使得空气中的水分慢慢渗透到 VIP 板内,水分不但能吸附在芯材上增加固体导热系数,而且气态水能把 VIP 高温面的热量传输到低温面,通过高温面蒸发吸热,运输到低温面冷凝放热,类似热管作用,降低了 VIP 的绝热性能^[10];而其他气体主要来自于空气的渗透,部分 CO 和 CO_2 可能来自于芯材和阻隔膜的放气或者有机物的分解。相比于气体来源,本文更关注气体的成分、比例以及消除方式。本文所研究的复合吸气剂能够高效吸附 H_2O , H_2 , CO, CO_2 以及具有还原性的有机气体,尤其是对 VIP 绝热性能影响最大的两种主要有害气体: H_2O 和 H_2 。

2 复合吸气剂

2.1 复合吸气剂的化学组分与结构设计

吸气剂由纳米活性 CaO 与纳米活性 Co_3O_4

组成,纳米活性 CaO 能够快速吸附 VIP 板内残余的 H_2O 与 CO_2 , 而 Co_3O_4 能够把具有还原性的 H_2 与 CO 氧化成 H_2O 与 CO_2 , 然后被活性 CaO 反应吸收。出于环保及安全性的考虑,把两种活性粉末压制于不锈钢的金属容器内,结构示意图如图 3 所示。

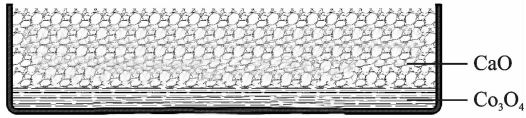
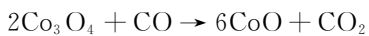
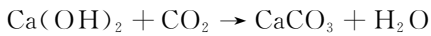
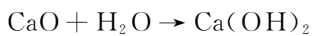


图 3 复合吸气剂的结构示意图

Fig. 3 Sketch drawing of composite getter

具体的化学反应方程式为



2.2 复合吸气剂的物理与化学性能

通过比表面积及孔径分析仪对两种纳米活性粉末的 BET 比表面积进行测试, CaO 的比表面积为 $20.52 \text{ m}^2/\text{g}$, Co_3O_4 的比表面积为 $140.35 \text{ m}^2/\text{g}$, 它们比普通市场所售产品的比表面积高一个量级。比表面积的对比如表 1 所示。两种粉末的扫描电子显微镜(Scanning electron microscope, SEM)图像和 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)谱线分别如图 4~7 所示。

从图 4 可见,活性 CaO 粉末为不规则纳米条状疏松态的聚集体。从图 5 可见,活性 Co_3O_4 粉

表 1 比表面积对比数据

Tab. 1 Comparison data of specific surface area

组分	试验样品的比表面积	市场所售商品的比表面积
CaO	20.52	1.88
Co_3O_4	140.35	21.64

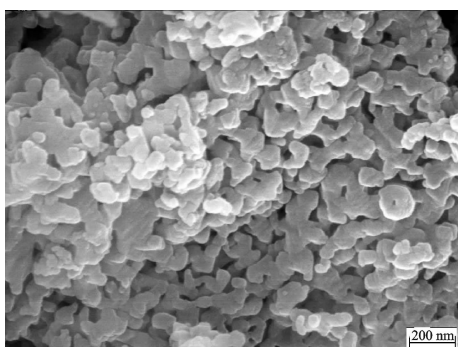


图 4 活性 CaO 的 SEM 图像

Fig. 4 SEM image of activated CaO powder

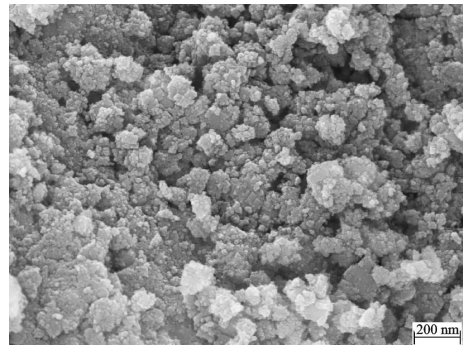


图 5 活性 Co_3O_4 的 SEM 图像

Fig. 5 SEM image of activated Co_3O_4 powder

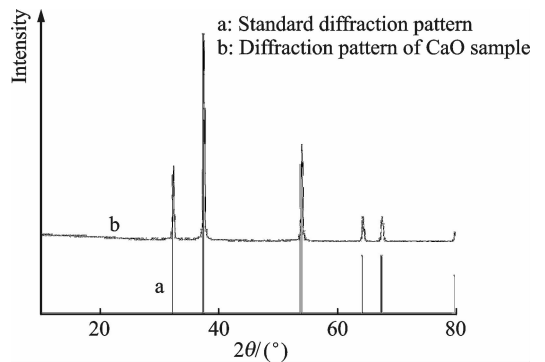


图 6 活性 CaO 的 XRD 测试结果

Fig. 6 XRD test result of CaO powder

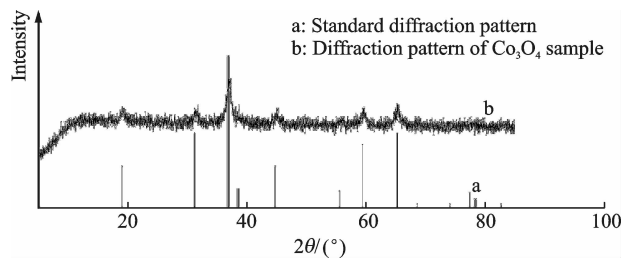


图 7 活性 Co_3O_4 的 XRD 测试结果

Fig. 7 XRD test result of Co_3O_4 powder

末为十几纳米到几十纳米的球形小颗粒堆积而成, 相比于 CaO 粉末, 它的颗粒更细小, 这也说明了它的比表面积比 CaO 大。从图 6, 7 的样品衍射谱线也可以看出, 相比于 CaO, Co_3O_4 衍射谱线明显宽化, 说明 Co_3O_4 结晶度差, 晶体内部缺陷增多, 比表面积较 CaO 更大。

3 复合吸气剂的吸气性能及其在 VIP 中的应用

3.1 复合吸气剂的吸气性能

纳米活性 CaO 的吸水性能是通过增重法在恒温恒湿 ($20^\circ\text{C}/23\% \text{ RH}$) 环境下进行, 同时, 使用普通的 CaO 粉末作为对比试验。具体测试过程

为:分别称量约 1.0 g 的粉末样品并盛放在已知重量的铝箔皿上,然后把样品放置于设定温湿度(20 °C/23% RH)的程控式恒温恒湿仪器中,间隔固定时间取出样品快速称重,然后放回恒温恒湿仪器中,样品的增加重量与初始重量的比值作为样品的吸水率。测试环境的温度为 25 °C,湿度小于 40% RH,电子天平的精度为 0.1 mg。

测试结果如图 8 所示,从图中可见,纳米活性 CaO 的吸水率明显高于普通 CaO 的吸水率,在初始阶段的 10 h 内,前者比后者高出 1 个量级,这是由于纳米尺寸 CaO 颗粒具有大的比表面积,能够通过水合反应快速捕获环境中的水蒸气,这对于 VIP 来说至关重要,因为 VIP 内部的水含量换算成 20 °C 的相对湿度值一般小于 1% RH,可以推测,在如此微量的水分环境下,只有纳米活性 CaO 才能具有良好的吸水能力。

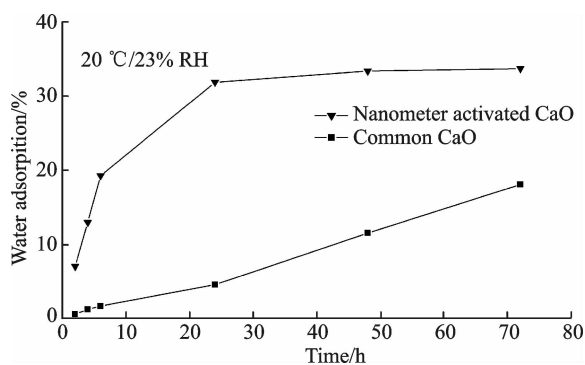


图 8 活性 CaO 的吸水性能

Fig. 8 Sorption capacity of activated CaO for H₂O

采用专利 CN 202041433 U 所述的定容法^[11](也叫静态法或等体积法)测试了吸气剂对 H₂ 的吸附能力,该方法是测试一定容积下试验气体压力随时间的变化关系来研究吸气剂的吸气速率与吸气量。测试结果如图 9 所示,从图中可见,吸附过程可分为 3 个阶段:(1)吸气剂对 H₂ 具有很大的吸附速率,由于起始压力为 298 Pa,相比于大气压(10⁵ Pa),气体会快速吸附到活性纳米颗粒表面,使得压力快速降低,此时可认为是物理吸附主、化学吸附为辅。由于纳米颗粒的 Co₃O₄ 具有极大的比表面积,加之 H₂ 分子较小,H₂ 快速吸附到 Co₃O₄ 表面并扩散到 Co₃O₄ 的内部,同时伴随着化学反应的开始。(2)吸附进入到平衡状态,相比第 1 阶段,吸附速率降低,此时主要以化学吸附为主,物理吸附的气体不断地扩散到 Co₃O₄ 内部而发生了化学吸附。(3)由于气体压力的降低,使得单位时间内碰撞到吸气剂表面的气体分子数减少,吸气剂本身也消耗掉一部分,吸气速率越来越低。以初始压力为 298 Pa,终端压力 2.1 Pa,真空系统

有效体积为 6.8 L,计算得到吸气剂的吸 H₂ 量为 2 012.1 Pa · L。

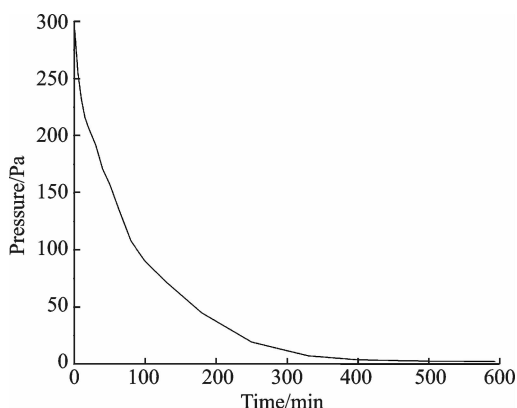


图 9 复合吸气剂的吸 H₂ 性能

Fig. 9 Sorption capacity of getter for H₂

3.2 复合吸气剂在 VIP 中的应用

将该吸气剂用于玻璃纤维芯材的 VIP 中,同时制作两种对比样品,一种是不添加任何吸附剂的空白样品,另一种是添加普通 CaO 干燥剂,对其导热系数跟踪测试约 2 年,结果如图 10 所示。

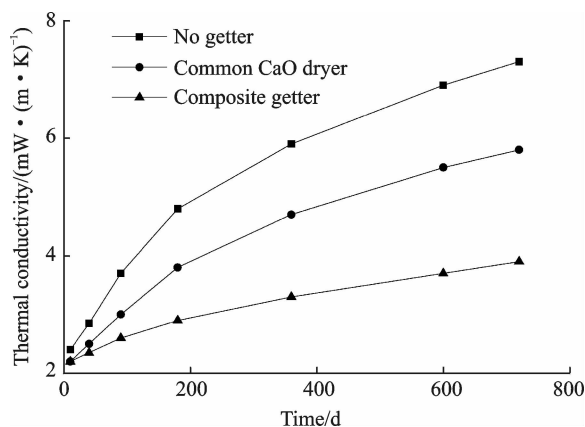


图 10 导热系数随时间变化的跟踪测试结果

Fig. 10 Tracking test results of thermal conductivity changing with time for VIP

从图 10 可见,未添加吸气剂的 VIP 初始导热系数略高于添加普通 CaO 干燥剂和本文所研究的复合吸气剂的导热系数,前者为 2.4 mW/(m · K),后两者为 2.2 mW/(m · K)。而跟踪测试 2 年后,未添加吸气剂的 VIP 导热系数上升到 7.5 mW/(m · K),普通 CaO 干燥剂的 VIP 导热系数上升到 5.8 mW/(m · K),而添加本文所研究的复合吸气剂的 VIP 导热系数仅仅上升到 3.9 mW/(m · K)。通过对添加复合吸气剂的 VIP 关系曲线后 4 个数据线性拟合,得到函数关系: $y = 1.83 \times 10^{-3}x + 2.60$ 。根据 ASTM C1484-10 对使用寿命的规定^[12],可预测出该 VIP 导热系数上升到 11.5 mW/(m · K) 对应的时间是 13.3 年,

13.3年的使用寿命可以满足低温冷藏领域的应用。

4 结 论

本文研究了玻璃纤维芯材的VIP用复合吸气剂,得到如下结论:

(1)对放置2年后的VIP板内残余气体分析发现,其成分为 H_2 , H_2O , N_2 , O_2 , CO 和 CO_2 以及微量的Ar,对VIP绝热性能影响最大的两种主要有害气体是 H_2O 和 H_2 。

(2)根据VIP板内残余气体成分设计开发了一种复合吸气剂,该吸气剂是纳米活性CaO和 Co_3O_4 压制于金属容器中制得,并对吸气剂的吸水性能和吸氢性能进行了测试,该吸气剂成本低廉,制作工艺简单,具有巨大的市场潜力。

(3)把本文开发的吸气剂用于玻璃纤维芯材的VIP中,其使用寿命得到大幅提高,达到13.3年,可以满足低温冷藏领域的应用。虽然也可以通过提高阻隔膜的阻隔性能、改进芯材的结构等方法来提高VIP的使用寿命,但是通过使用吸气剂吸附板内残余气体来延长使用寿命是一种最行之有效的方法。

参考文献:

- [1] ARAKI K, KAMOTO D, MATSUOKA S. Optimization about multilayer laminated film and getter device materials of vacuum insulation panel for using at high temperature[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2009, 209: 271-282.
- [2] DI Xiaobo, GAO Yimin, BAO Chonggao. Thermal insulation property and service life of vacuum insulation panels with glass fiber chopped strand as core materials [J]. *Energy and Buildings*, 2014, 73: 176-183.
- [3] 陈照峰, 吴操, 杨勇. 航空级超细玻璃纤维棉毡的制备及隔音隔热性能研究[J]. *南京航空航天大学学报*, 2016, 48(1): 10-15.
CHEN Zhaofeng, WU Cao, YANG Yong. Preparation of super-fine aviation glass wool and its property study on sound and thermal insulation[J]. *Journal of Nanjing University of Aeronautics & Astronautics*, 2016, 48(1): 10-15.
- [4] DI Xiaobo, GAO Yimin, BAO Chonggao. Optimization of glass fiber based core materials for vacuum insulation panels with laminated aluminum foils as envelopes[J]. *Vacuum*, 2013, 97: 55-59.
- [5] 万金玉. 吸气剂[M]. 南京:江苏科学技术出版社, 1983.
WAN Jinyu. *Getter*[M]. Nanjing: Jiangsu Science and Technology Press, 1983.
- [6] MANINI P, ARLUNO F B. Device for maintaining a vacuum in a thermally insulating jacket and method of making such device; US 5544490[P]. 1995.
- [7] 陈旭, 张德胜, 齐京. 新型非蒸散消气剂的激活温度和吸气性能的实验研究[J]. *真空电子技术*, 2003(5): 46-48.
CHEN Xu, ZHANG Desheng, QI Jing. Experimental study on the activation temperature and sorption characteristics of new nonevaporable getter material [J]. *Vacuum Electronics*, 2003(5): 46-48.
- [8] 汪坤明, 胡永年. 高温吸气剂用于真空绝热板的制造方法;CN 100424402 C[P]. 2008.
WANG Kunming, HU Yongnian. The manufacturing method of high temperature getter used in VIP; CN 100424402 C[P]. 2008.
- [9] JUNG H, JANG C. Investigation of gas permeation through Al-metallized film for vacuum insulation panels[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2013, 56: 436-446.
- [10] SCHWAB H, HEINEMANN U, BECK A. Dependence of thermal conductivity on water content in vacuum insulation panels with fumed silica kernels[J]. *Journal of Thermal Envelope and Building Science*, 2005, 28(4): 319-340.
- [11] 邸小波, 陈政安. 一种常温吸气剂吸气性能检测平台;CN 202041433 U [P]. 2011.
DI Xiaobo, CHEN Zhengnan. A test platform for sorption capacity of room temperature getter; CN 202041433 U [P]. 2011.
- [12] American Society for Testing Material (ASTM). ASTM C1484-10. Standard specification for vacuum insulation panels[S]. USA:ASTM, 2001.

