



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114213062 B

(45) 授权公告日 2023.03.31

(21) 申请号 202111381825.9

C04B 38/00 (2006.01)

(22) 申请日 2021.11.22

C04B 35/01 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

D01F 9/08 (2006.01)

申请公布号 CN 114213062 A

审查员 阳雅丽

(43) 申请公布日 2022.03.22

(73) 专利权人 东华大学

地址 200051 上海市长宁区延安西路1882号

(72) 发明人 丁彬 常新宜 斯阳 印霞
俞建勇

(74) 专利代理机构 上海科盛知识产权代理有限公司 31225

专利代理师 刘燕武

(51) Int. Cl.

C04B 28/00 (2006.01)

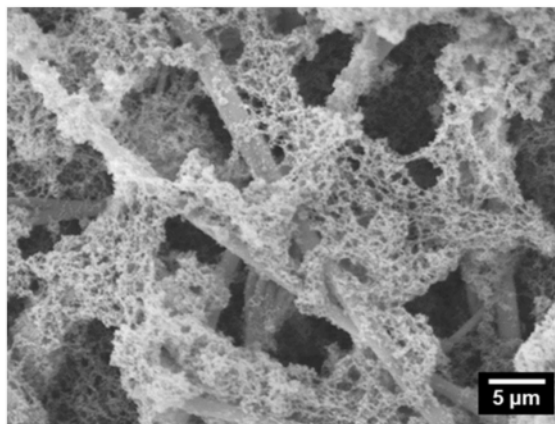
权利要求书1页 说明书11页 附图2页

(54) 发明名称

一种具有两相海岛结构的柔弹性气凝胶复合隔热材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种具有两相海岛结构的柔弹性气凝胶复合隔热材料及其制备方法,该材料包括陶瓷纳米纤维三维柔弹性网络支架以及SiO₂气凝胶纳米颗粒, SiO₂气凝胶纳米颗粒以非连续相的形式附着于陶瓷纳米纤维上或不完全填充于陶瓷纳米纤维三维柔弹性网络支架内;该方法包括以下步骤:(1)取陶瓷纳米纤维三维柔弹性网络支架浸入SiO₂溶胶中,取出后静置, SiO₂溶胶在陶瓷纳米纤维三维柔弹性网络支架中发生凝胶化,制得复合凝胶块;(2)对所得复合凝胶块进行老化处理,再经超临界干燥,即得目的产物。与现有技术相比,本发明材料可承受较大的形变而不发生脆性断裂,具有优异的可弯折性及压缩回弹性,具有较低的导热系数,厚度较大,可应用于大型设备隔热领域。



1. 一种具有两相海岛结构的柔弹性气凝胶复合隔热材料,其特征在于,该复合隔热材料包括陶瓷纳米纤维三维柔弹性网络支架以及 SiO_2 气凝胶纳米颗粒,所述 SiO_2 气凝胶纳米颗粒以非连续相的形式附着于所述陶瓷纳米纤维三维柔弹性网络支架的陶瓷纳米纤维上或不完全填充于所述陶瓷纳米纤维三维柔弹性网络支架内;

所述复合隔热材料的最大屈曲应变大于40%,压缩塑性形变小于15%;常温下导热系数为 $0.024\sim 0.030\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{k}^{-1}$ 。

2. 根据权利要求1所述的一种具有两相海岛结构的柔弹性气凝胶复合隔热材料,其特征在于,在该复合材料中所述 SiO_2 气凝胶纳米颗粒的负载率大于60%。

3. 根据权利要求1所述的一种具有两相海岛结构的柔弹性气凝胶复合隔热材料,其特征在于,所述陶瓷纳米纤维三维柔弹性网络支架为陶瓷纳米纤维海绵。

4. 根据权利要求3所述的一种具有两相海岛结构的柔弹性气凝胶复合隔热材料,其特征在于,所述陶瓷纳米纤维海绵的组分包括氧化硅、氧化锆、氧化铝、氧化钛、氧化锡、氧化镉、氧化镧、氧化钕、氧化锰、氧化铁或氧化铈中的一种或多种。

5. 根据权利要求1所述的一种具有两相海岛结构的柔弹性气凝胶复合隔热材料,其特征在于,所述陶瓷纳米纤维三维柔弹性网络支架的厚度为3~40mm,体积密度为 $5\sim 100\text{mg}/\text{cm}^3$,孔隙率大于95%。

6. 根据权利要求1所述的一种具有两相海岛结构的柔弹性气凝胶复合隔热材料,其特征在于,该复合隔热材料的厚度为2~30mm。

7. 如权利要求1-6任一所述的一种具有两相海岛结构的柔弹性气凝胶复合隔热材料的制备方法,其特征在于,该方法包括以下步骤:

(1) 将陶瓷纳米纤维三维柔弹性网络支架放入 SiO_2 溶胶中浸渍,然后取出静置, SiO_2 溶胶在陶瓷纳米纤维三维柔弹性网络支架中发生凝胶化,制得复合凝胶块;

(2) 将所得复合凝胶块放在无水乙醇中静置老化,再经超临界干燥,即得目的产物。

8. 根据权利要求7所述的一种具有两相海岛结构的柔弹性气凝胶复合隔热材料的制备方法,其特征在于,步骤(1)中, SiO_2 溶胶中 SiO_2 的质量分数为0.5~2%。

9. 根据权利要求7所述的一种具有两相海岛结构的柔弹性气凝胶复合隔热材料的制备方法,其特征在于,步骤(1)中, SiO_2 溶胶的制备过程为:

将硅源前驱体溶解于溶剂中,加入去离子水和酸性催化剂,一次调节pH,进行水解反应,然后加入碱性催化剂,二次调节pH,继续搅拌,即得目的产物。

10. 根据权利要求7所述的一种具有两相海岛结构的柔弹性气凝胶复合隔热材料的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,静置时间为1~24h,静置温度为 $10\sim 35^\circ\text{C}$;

步骤(2)中,静置老化的时间为1~72h,静置老化的温度为 $30\sim 50^\circ\text{C}$ 。

一种具有两相海岛结构的柔弹性气凝胶复合隔热材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于气凝胶材料技术领域,涉及一种具有两相海岛结构的柔弹性气凝胶复合隔热材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 氧化硅(SiO_2)气凝胶由于具备纳米孔结构、较高的孔隙率和超低的导热系数,被认为是最具前景的“超级绝热材料”,但是气凝胶本身的三维多孔珠链状结构使得其脆性大、稳定性差,无法满足应用需求。与气凝胶相比,纤维类隔热材料的机械性能较为优异,但由于材料内部存在大量相互连通的孔结构,导致其导热系数较高。研究表明,将 SiO_2 气凝胶纳米颗粒引入纤维类隔热材料中,通过构建多级孔道结构,引入大量纳米级孔隙,减小纤维间的直接接触,降低固体传热,同时有效抑制气体传热,使复合材料兼具气凝胶和隔热纤维的优势,获得低导热系数、高力学强度的高效复合隔热材料。目前广泛使用的气凝胶复合隔热材料中,纤维基体主要为无机微米纤维毡或预制件,由于无机纤维固有的脆性,形成的气凝胶复合材料柔性和曲面贴合性较差,同时由于纤维直径与气凝胶颗粒及孔隙结构存在较大差别,在二者的结合界面易产生开裂,影响复合材料的强度和结构稳定性,在实际应用中还存在粉体易脱落、抗震性差的问题。

[0003] 当纤维直径与组成纤维的晶粒尺寸在纳米级别时,无机纤维会具有类似聚合物和金属的变形能力,获得一定的柔性,有望提升复合材料的曲面贴合性和折叠性,同时减小气凝胶与纤维间界面结合的缺陷,改善复合材料的掉粉现象。公开号为CN201310301788.5的中国发明专利申请提供了碳化硅纤维毡增强的 SiO_2 气凝胶复合材料的制备方法,利用静电纺丝技术结合先驱体转化法制备富碳碳化硅微纳米陶瓷毡,通过浸渗工艺将其进入溶胶中,经过凝胶、陈化、老化、溶剂置换、超临界干燥等工艺后,得到碳化硅纤维毡增强的 SiO_2 气凝胶复合材料。公开号为CN202110029140.1的中国发明专利申请提供了纤维复合气凝胶材料及其制备方法和应用,采用底注式负压浸渍法使静电纺柔性 SiO_2 纳米纤维膜被硅溶胶充分浸渍,经凝胶、老化、干燥处理后制备复合气凝胶材料。上述方法制备出的复合材料中纤维包埋固结于气凝胶颗粒形成的连续相中,纤维与气凝胶颗粒间产生了牢固的界面结合,严重阻碍了外力作用下纤维沿应力方向的滑移,且由于气凝胶固有的刚性结构,使得材料整体形变能力较差,易发生脆性断裂。同时这些复合材料的厚度有限(通常小于1cm),限制了其在航天器、大功率发动机等大型设备隔热领域的应用前景。

[0004] 因此需要开发一种具有优异柔性和弹性的气凝胶复合三维隔热材料,以满足高效隔热领域的实际应用需求。

发明内容

[0005] 本发明的目的就是为了提供一种具有两相海岛结构的柔弹性气凝胶复合隔热材料及其制备方法,以克服现有技术中气凝胶复合隔热材料柔性较差、弹性较差或厚度难以

有效提升等缺陷。

[0006] 本发明的目的可以通过以下技术方案来实现：

[0007] 本发明的技术方案之一提供了一种具有两相海岛结构的柔弹性气凝胶复合隔热材料，该复合隔热材料包括陶瓷纳米纤维三维柔弹性网络支架以及 SiO_2 气凝胶纳米颗粒，所述 SiO_2 气凝胶纳米颗粒以非连续相的形式附着于所述陶瓷纳米纤维三维柔弹性网络支架的陶瓷纳米纤维上或不完全填充于所述陶瓷纳米纤维三维柔弹性网络支架内。

[0008] 进一步的，在该复合材料中所述 SiO_2 气凝胶纳米颗粒的负载率大于60%。

[0009] 进一步的，所述陶瓷纳米纤维三维柔弹性网络支架为陶瓷纳米纤维海绵。

[0010] 更进一步的，所述陶瓷纳米纤维海绵的组分包括氧化硅、氧化锆、氧化铝、氧化钛、氧化锡、氧化镉、氧化镧、氧化钆、氧化锰、氧化铁或氧化铈中的一种或多种。

[0011] 更进一步的，所述陶瓷纳米纤维海绵采用直喷纺丝法制备。

[0012] 更进一步的，直喷纺丝法是利用静电纺丝，直接将前驱体溶液纺出纤维并沉积得到三维蓬松材料，直喷纺丝法制备陶瓷纳米纤维海绵的步骤如下：

[0013] (1) 将无机前驱体、溶剂、催化剂、聚合物溶液混匀，得到纺丝溶液；

[0014] (2) 通过静电纺丝工艺将纺丝溶液制成前驱体纤维材料；

[0015] (3) 对所得前驱体纤维材料进行煅烧，去除聚合物模板，得到陶瓷纳米纤维海绵。

[0016] 更进一步的，步骤(1)中，所述无机前驱体为硅源、锆源、铝源、钛源、锡源、镉源、镧源、钆源、锰源、铁源以及铈源中的一种或多种组合。

[0017] 更进一步的，所述硅源为四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷或乙烯基三乙氧基硅烷。

[0018] 更进一步的，所述锆源为正丙醇锆、正丁醇锆、硝酸氧锆、八水合氯氧化锆、乙酰丙酮锆、氯化锆或乙酸锆。

[0019] 更进一步的，所述铝源为铝粉、异丙醇铝、九水合硝酸铝、六水合氯化铝或乙酰丙酮铝。

[0020] 更进一步的，所述钛源为四氯化钛、钛酸四丁酯、钛酸异丙酯、钛酸四乙酯或硫酸氧钛。

[0021] 更进一步的，所述锡源为二水合氯化亚锡、四氯化锡、三丁基氯化锡或硫酸亚锡。

[0022] 更进一步的，所述镉源为六水合氯化镉或六水合硝酸镉。

[0023] 更进一步的，所述镧源为乙酰丙酮镧、氧化镧、氯化镧、硝酸镧或醋酸镧。

[0024] 更进一步的，所述钆源为六水合硝酸钆、氯化钆、醋酸钆或八水合硫酸钆。

[0025] 更进一步的，所述锰源为乙酰丙酮锰、氯化锰、醋酸锰、碳酸锰、一水合硫酸锰或四水合氯化锰。

[0026] 更进一步的，所述铁源为铁粉、乙酰丙酮铁、二茂铁、三氯化铁或九水合硝酸铁。

[0027] 更进一步的，所述铈源为硝酸铈铵、七水合氯化铈、氯化铈、碳酸铈、醋酸铈或草酸铈。

[0028] 更进一步的，步骤(1)中，所述溶剂为去离子水、甲醇、乙醇、丙醇、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、丙酮、乙酰丙酮中的一种或多种。

[0029] 更进一步的，步骤(1)中，所述催化剂为甲酸、乙酸、盐酸、硫酸、硝酸、乙二酸、氢氧化钠、氢氧化钾、氨水中的一种或多种。

[0030] 更进一步的,步骤(1)中,所述聚合物溶液中的溶质为聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醇、聚氧化乙烯、聚丙烯腈中的一种或多种,所述聚合物溶液中的溶剂为去离子水、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、二甲基亚砷中的一种或多种。

[0031] 更进一步的,步骤(1)中,所述无机前驱体、溶剂、催化剂以及聚合物溶液的质量比为1:(1~5):(0.001~0.01):(0.1~0.5)。

[0032] 更进一步的,步骤(1)中,所述聚合物溶液中聚合物的浓度为2~30wt%。

[0033] 更进一步的,步骤(1)中,所述纺丝溶液中无机前驱体的浓度为5~50wt%。

[0034] 更进一步的,步骤(2)中,静电纺丝过程中纺丝电压为10~100kV,接收距离为10~15cm,灌注速度为1~100mL/h,相对湿度为20%~70%。

[0035] 更进一步的,步骤(3)中,煅烧温度为400~1300℃,煅烧时间为10~200min。

[0036] 更进一步的,步骤(3)中,升温速率为1~10℃/min。

[0037] 更进一步的,步骤(3)中,在空气、氧气或氮气氛围下进行煅烧。

[0038] 进一步的,所述陶瓷纳米纤维三维柔弹性网络支架的厚度为3~40mm,体积密度为5~100mg/cm³,孔隙率大于95%。

[0039] 进一步的,该复合隔热材料的厚度为2~30mm。

[0040] 本发明的技术方案之二提供了上述复合隔热材料的制备方法,该方法包括以下步骤:

[0041] (1)将陶瓷纳米纤维三维柔弹性网络支架放入SiO₂溶胶中浸渍,然后取出静置, SiO₂溶胶在陶瓷纳米纤维三维柔弹性网络支架中发生凝胶化,制得复合凝胶块;

[0042] (2)将所得复合凝胶块放在无水乙醇中静置老化,再经超临界干燥,即得目的产物。

[0043] 进一步的,步骤(1)中, SiO₂溶胶的制备过程为:

[0044] 将硅源前驱体分散于溶剂中,加入去离子水和酸性催化剂,一次调节pH,进行水解反应,然后加入碱性催化剂,二次调节pH,继续搅拌,即得目的产物。

[0045] 更进一步的,所述硅源前驱体、溶剂以及去离子水的摩尔比为1:(20~200):(20~200)。

[0046] 更进一步的,所述硅源前驱体为四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、丙基三乙氧基硅烷或二甲氧基二甲基硅烷中的一种或多种。

[0047] 更进一步的,所述溶剂为甲醇、乙醇、异丙醇、丙酮、丁酮、乙酰乙酸乙酯或乙酸乙酯中的一种或多种。

[0048] 更进一步的,所述酸性催化剂为盐酸、硝酸、硫酸、磷酸、氢氟酸、醋酸或草酸中的一种或多种。

[0049] 更进一步的,所述碱性催化剂为氢氧化钠、氨水、乙二胺或三乙醇胺中的一种或多种。

[0050] 更进一步的,加入酸性催化剂,一次调节pH为1~5。

[0051] 更进一步的,水解反应的反应时间为1~24h。

[0052] 更进一步的,加入碱性催化剂,二次调节pH为7~9,继续搅拌1~10min,即得目的产物。

[0053] 更进一步的,所述去离子水和酸性催化剂的加入方式为逐滴加入。

[0054] 进一步的,步骤(1)中, SiO_2 溶胶中 SiO_2 的质量分数为0.5~2%。

[0055] 进一步的,步骤(1)中,静置时间为1~24h,静置温度为10~35℃。

[0056] 进一步的,步骤(2)中,静置老化的时间为1~72h,静置老化的温度为30~50℃。

[0057] 进一步的,步骤(2)中,超临界干燥是以 CO_2 为干燥介质,干燥温度为30~50℃,压力为7.4~18MPa,干燥时间为2~12h。

[0058] 本发明设置老化温度为30~50℃,若老化温度过高,凝胶内部的溶剂挥发速度快,剩余液体的表面张力增加,在干燥过程中产生的整体应力和局部应力差过大,易导致复合凝胶块的孔结构坍塌。若老化温度过低,复合凝胶块体的凝胶化程度较低,凝胶骨架粗化程度不足,难以抵抗干燥时所受的收缩应力,无法保持材料的形貌。

[0059] 本发明在超临界干燥过程中控制压力为7.4~18MPa以及控制干燥温度为30~50℃,使超临界 CO_2 流体完全取代凝胶孔洞中的溶剂而不破坏凝胶的网络结构,完成湿凝胶向气凝胶的转变。

[0060] 本发明通过酸碱两步法制备了 SiO_2 溶胶。首先在酸性条件下,氢离子首先使硅源前驱体中的烷氧基基团质子化,从硅原子处吸引电子云,使硅原子的正电性增强,从而使得硅原子容易受到负电性较强的水分子的攻击,形成一个五配位的过渡态,电荷发生转移,硅氧烷基团从硅源前驱体上断裂,完成水解。随后在碱的进一步作用下,氢氧根离子进攻水解产物中的羟基,形成氧的悬挂键,发生聚合反应,制得 SiO_2 溶胶。

[0061] 本发明在所制备的 SiO_2 溶胶尚未完全凝胶化之前,将陶瓷纳米纤维三维柔弹性网络支架浸渍 SiO_2 溶胶,然后取出静置, SiO_2 溶胶在陶瓷纳米纤维三维柔弹性网络支架中继续反应一段时间后完全凝胶,制得复合凝胶块。

[0062] 步骤(1)中,低浓度的 SiO_2 溶胶在陶瓷纳米纤维三维柔弹性网络支架的内部转变为交联度较低、骨架结构较疏松的 SiO_2 软凝胶。

[0063] 步骤(2)中,在老化过程中, SiO_2 软凝胶体积收缩,且具有较高的体积收缩率,而陶瓷纳米纤维三维网络支架结构稳定性较好,在静置老化过程中不会变形,因此凝胶相互分离并形成非连续相结构,包覆于陶瓷纳米纤维上或不完全填充于陶瓷纳米纤维三维柔弹性网络支架中,再经超临界干燥制得具有两相海岛结构的复合材料。该复合材料中 SiO_2 气凝胶纳米颗粒附着于陶瓷纳米纤维上或不完全的填充于陶瓷纳米纤维三维柔弹性网络支架内,在受到外力作用时各结构单元间可产生微尺度下的位错滑移,将应力功转换变为材料的弹性应变能和耗散能,从而保证复合材料具有良好的柔弹性,可承受较大的形变而不发生脆性断裂。

[0064] 本发明 SiO_2 溶胶的浓度控制在较低范围内,以便形成两相海岛结构。在老化过程中,凝胶内部的游离粒子继续反应缩聚,凝胶内部结合力增大,空间体积减小,交联度较低的软凝胶产生大的收缩,在陶瓷纳米纤维三维柔弹性网络支架中相互分离形成非连续相。若所使用的 SiO_2 溶胶浓度较高,凝胶骨架粗化、强度大,难以在收缩过程中相互分离, SiO_2 纳米粒子完全填充于陶瓷纳米纤维三维柔弹性网络支架中,无法形成两相海岛结构。

[0065] 本发明中将 SiO_2 溶胶浓度控制在较低的范围,是因为在实际使用过程中气凝胶复合材料除了隔热功能外还需具备良好的柔弹性,采用低浓度的 SiO_2 溶胶与陶瓷纳米纤维三维柔弹性网络支架复合,在纤维基材中引入大量纳米级孔隙、提升隔热性能的同时,还可保证复合隔热材料中各结构单元可通过相互滑移快速耗散应力,赋予材料优异的可弯折性

与压缩回弹性。

[0066] 本发明 SiO_2 气凝胶颗粒的引入显著降低了陶瓷纳米纤维柔弹性三维网络支架的孔径,使得该复合隔热材料具有较低的导热系数,同时两相海岛结构设计避免了陶瓷纳米纤维在相邻气凝胶块体中的紧密固结,减小了陶瓷纳米纤维间的摩擦力和滑移阻力,使该复合隔热材料具有优异的可弯折性及压缩回弹性。

[0067] 与现有技术相比,本发明具有以下优点:

[0068] (1) 本发明通过将低浓度 SiO_2 溶胶注入陶瓷纳米纤维柔弹性三维网络支架内部,利用陈化老化过程中 SiO_2 软凝胶层体积收缩,从而相互分离形成非连续相,包覆于陶瓷纳米纤维上或不完全填充于陶瓷纳米纤维三维柔弹性网络支架中,在受到外力作用时各结构单元间可相互滑移,该复合隔热材料可承受较大的形变而不发生脆性断裂,具有优异的可弯折性及压缩回弹性,该复合隔热材料的最大屈曲应变大于40%,压缩塑性形变小于15%;

[0069] (2) 本发明在陶瓷纳米纤维柔弹性三维网络支架中引入具有纳米多孔结构和低导热系数的 SiO_2 气凝胶颗粒, SiO_2 气凝胶颗粒的引入同时也显著降低了陶瓷纳米纤维柔弹性三维网络支架的孔径,使得该复合隔热材料具有较低的导热系数,常温下为 $0.024\sim 0.030\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{k}^{-1}$;

[0070] (3) 本发明制备的复合隔热材料的厚度较大,该材料可应用于大型设备隔热领域。

附图说明

[0071] 图1为实施例2制备的复合隔热材料表面的扫描电镜图;

[0072] 图2为对比例1制备的复合隔热材料表面的扫描电镜图;

[0073] 图3为对比例2制备的复合隔热材料表面的扫描电镜图;

[0074] 图4为对比例3制备的复合隔热材料表面的扫描电镜图。

具体实施方式

[0075] 下面结合具体实施例对本发明进行详细说明。本实施例以本发明技术方案为前提进行实施,给出了详细的实施方式和具体的操作过程,但本发明的保护范围不限于下述的实施例。

[0076] 以下各实施例中,如无特别说明的原料或处理技术,则表明其均为本领域的常规市售原料或常规处理技术。

[0077] 本发明所采用的陶瓷纳米纤维三维柔弹性网络支架为陶瓷纳米纤维海绵。

[0078] 在一些具体的实施方式中,所述陶瓷纳米纤维海绵的组分包括氧化硅、氧化锆、氧化铝、氧化钛、氧化锡、氧化镉、氧化镧、氧化钆、氧化锰、氧化铁或氧化铈中的一种或多种。

[0079] 以下各实施例中所采用的氧化硅纳米纤维海绵、氧化锆纳米纤维海绵、氧化铝纳米纤维海绵、氧化钛纳米纤维海绵、氧化锡纳米纤维海绵、氧化镉纳米纤维海绵、氧化镧纳米纤维海绵、氧化钆纳米纤维海绵、氧化锰纳米纤维海绵、氧化铁纳米纤维海绵、氧化铈纳米纤维海绵、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 纳米纤维海绵以及 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 纳米纤维海绵采用直喷纺丝法制备而得。其中 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 纳米纤维海绵是组分包括氧化硅以及氧化铝的陶瓷纳米纤维海绵, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 纳米纤维海绵是组分包括氧化硅、氧化铝以及氧化钛的陶瓷纳米纤维海绵,其它依此类推。

[0080] 所述陶瓷纳米纤维海绵采用直喷纺丝法制备：

[0081] 直喷纺丝法制备纳米纤维海绵是利用静电纺丝技术，将无机前驱体水解液与聚合物溶液混合，从喷丝口喷出，在静电场的牵伸作用下形成杂化纳米纤维，再经过高温煅烧处理去除聚合物模板，制得陶瓷纳米纤维海绵。

[0082] 实施例1：

[0083] 本实施例制备了一种具有两相海岛结构的柔弹性气凝胶复合隔热材料，制备步骤如下：

[0084] (1) 将无机前驱体(四乙氧基硅烷、九水合硝酸铝，质量比为1:1)、去离子水、乙二酸及浓度为30wt%的聚氧化乙烯水溶液充分搅拌，得到均相的纺丝溶液，所述无机前驱体、去离子水、乙二酸及聚氧化乙烯溶液的质量比为1:3:0.001:0.2。然后通过静电纺丝工艺将该纺丝溶液制成前驱体纤维材料，纺丝电压为10kV，接收距离为10cm，灌注速度为100mL/h，相对湿度为20%；对所得前驱体纤维材料进行煅烧处理，去除聚合物模板，煅烧气氛为氧气，煅烧温度为400℃，升温速率为10℃/min，高温下保持时间为200min，获得厚度为20mm、体积密度为80mg/cm³、孔隙率为98%的SiO₂-Al₂O₃纳米纤维海绵；

[0085] (2) 将四乙氧基硅烷与无水乙醇混合搅拌后，逐滴加入去离子水和盐酸，调节溶液的pH为2，搅拌12h使其充分水解，随后加入氨水，调节溶液的pH为8，继续搅拌10min，制备得到浓度为1wt%的SiO₂溶胶，所述四乙氧基硅烷、无水乙醇以及去离子水的摩尔比为1:100:60；

[0086] (3) 将步骤(1)中所得厚度为20mm、体积密度为80mg/cm³、孔隙率为98%的静电直喷纺丝成型的SiO₂-Al₂O₃纳米纤维海绵放入步骤(2)中所得1wt%的SiO₂溶胶中浸渍，静置使其溶胶-凝胶化，在SiO₂-Al₂O₃纳米纤维框架内形成SiO₂软凝胶层，制得复合凝胶块；

[0087] (4) 将所得复合凝胶块在30℃下静置24h，随后在无水乙醇中老化，老化温度为30℃，老化时间为48h；再经CO₂超临界干燥，温度为50℃，压力为7.4MPa，时间为6h，即得具有两相海岛结构的柔弹性气凝胶复合隔热材料。

[0088] 本实施例制备的复合隔热材料在常温下的导热系数为0.024W·m⁻¹·k⁻¹。

[0089] 实施例2：

[0090] 本实施例制备了一种具有两相海岛结构的柔弹性气凝胶复合隔热材料，制备步骤如下：

[0091] (1) 将无机前驱体(四乙氧基硅烷、九水合硝酸铝，质量比为1:1)、去离子水、乙二酸及浓度为30wt%的聚氧化乙烯水溶液充分搅拌，得到均相的纺丝溶液，所述无机前驱体、去离子水、乙二酸及聚氧化乙烯溶液的质量比为1:1:0.1:0.5。通过静电纺丝工艺将纺丝溶液制成前驱体纤维材料，纺丝电压为10kV，接收距离为10cm，灌注速度为100mL/h，相对湿度为20%；对所得前驱体纤维材料进行煅烧处理，去除聚合物模板，煅烧气氛为氧气，煅烧温度为400℃，升温速率为10℃/min，高温下保持时间为200min，获得厚度为40mm、体积密度为100mg/cm³、孔隙率为95%的静电直喷纺丝成型的SiO₂-Al₂O₃纳米纤维海绵；

[0092] (2) 将四乙氧基硅烷与无水乙醇混合搅拌后，逐滴加入去离子水和盐酸，调节溶液的pH为2，搅拌12h使其充分水解，随后加入氨水，调节溶液的pH为8，继续搅拌10min，制备得到浓度为1wt%的SiO₂溶胶，所述四乙氧基硅烷、无水乙醇以及去离子水的摩尔比为1:100:60；

[0093] (3) 将步骤(1)中所得厚度为40mm、体积密度为 $100\text{mg}/\text{cm}^3$ 、孔隙率为95%的静电直喷纺丝成型的 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 纳米纤维海绵放入步骤(2)中所得1wt%的 SiO_2 溶胶中浸渍,静置使其溶胶-凝胶化,在 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 纳米纤维框架内形成 SiO_2 软凝胶,制得复合凝胶块;

[0094] (4) 将所得复合凝胶块在 30°C 下静置24h,随后在无水乙醇中老化,老化温度为 30°C ,老化时间为48h;再经 CO_2 超临界干燥,温度为 50°C ,压力为7.4MPa,时间为6h,即得具有两相海岛结构的柔弹性气凝胶复合隔热材料。

[0095] 本实施例低浓度 SiO_2 溶胶与直喷纺丝法制备的 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 纳米纤维海绵复合后,如图1所示, SiO_2 气凝胶以非连续相的结构形式附着于纤维壁上或不完全的填充于纤维框架内,复合材料在外力作用下各结构单元间可产生微尺度下的位错滑移行为,从而快速耗散应力。

[0096] 本实施例制备的复合隔热材料的厚度为30mm, SiO_2 气凝胶纳米颗粒的负载率为85%,该复合隔热材料的最大屈曲应变为40%,压缩塑性形变为10%。

[0097] 实施例3:

[0098] 本发明制备了一种具有两相海岛结构的柔弹性气凝胶复合隔热材料,制备步骤如下:

[0099] (1) 将无机前驱体(四甲氧基硅烷、九水合硝酸铝,质量比为1:1)、去离子水、乙二酸及浓度为30wt%的聚氧化乙烯水溶液充分搅拌,得到均相的纺丝溶液,所述无机前驱体、去离子水、乙二酸及聚氧化乙烯溶液的质量比为1:4:0.005:0.1;通过静电纺丝工艺将纺丝溶液制成前驱体纤维材料,纺丝电压为10kV,接收距离为10cm,灌注速度为100mL/h,相对湿度为20%;对所得前驱体纤维材料进行煅烧处理,去除聚合物模板,煅烧气氛为氧气,煅烧温度为 400°C ,升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,高温下保持时间为200min,获得厚度为20mm、体积密度为 $50\text{mg}/\text{cm}^3$ 、孔隙率为97%的 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 纳米纤维海绵;

[0100] (2) 将四乙氧基硅烷与无水乙醇混合搅拌后,逐滴加入去离子水和盐酸,调节溶液的pH为2,搅拌12h使其充分水解,随后加入氨水,调节溶液的pH为8,继续搅拌10min,制备得到浓度为0.5wt%的 SiO_2 溶胶,所述四乙氧基硅烷、无水乙醇、去离子水的摩尔比为1:200:100;

[0101] (3) 将步骤(1)中所得厚度为20mm、体积密度为 $50\text{mg}/\text{cm}^3$ 、孔隙率为97%的静电纺丝成型的 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 纳米纤维海绵浸入步骤(2)中所得0.5wt%的 SiO_2 溶胶中,静置使其溶胶-凝胶化,在纤维框架内形成 SiO_2 软凝胶层,制得复合凝胶块;

[0102] (4) 将所得复合凝胶块在 30°C 下静置24h,随后在无水乙醇中老化,老化温度为 30°C ,老化时间为48h;再经 CO_2 超临界干燥,温度为 50°C ,压力为7.4MPa,时间为6h,即得具有两相海岛结构的柔弹性气凝胶复合隔热材料。

[0103] 本实施例制备的复合隔热材料厚度为10mm, SiO_2 气凝胶纳米颗粒的负载率为70%,常温下导热系数为 $0.030\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{k}^{-1}$,最大屈曲应变为65%,压缩塑性形变为12%。

[0104] 实施例4:

[0105] 本发明制备了一种具有两相海岛结构的柔弹性气凝胶复合隔热材料,制备步骤如下:

[0106] (1) 将无机前驱体(甲基三甲氧基硅烷、九水合硝酸铝,质量比为1:1)、去离子水、乙二酸及浓度为30wt%的聚氧化乙烯溶液充分搅拌,得到均相的纺丝溶液,所述无机前驱

体、去离子水、乙二酸及聚乙烯水溶液的添加量之比为1:5:0.01:0.3。通过静电纺丝工艺将纺丝溶液制成前驱体纤维材料,纺丝电压为10kV,接收距离为10cm,灌注速度为100mL/h,相对湿度为20%;对所得前驱体纤维材料进行煅烧处理,去除聚合物模板,煅烧气氛为氧气,煅烧温度为400℃,升温速率为10℃/min,高温下保持时间为200min,获得厚度为4mm、体积密度为5mg/cm³、孔隙率为99%的SiO₂-Al₂O₃纳米纤维海绵;

[0107] (2) 将四乙氧基硅烷与无水乙醇混合搅拌后,逐滴加入去离子水和盐酸,调节溶液的pH为2,搅拌12h使其充分水解,随后加入氨水,调节溶液的pH为8,继续搅拌10min,制备得到浓度为0.5wt%的SiO₂溶胶,所述四乙氧基硅烷、无水乙醇、去离子水的摩尔比为1:200:100;

[0108] (3) 将步骤(1)中所得厚度为4mm、体积密度为5mg/cm³、孔隙率为99%的静电纺丝成型的SiO₂-Al₂O₃纳米纤维海绵浸入步骤(2)中所得0.5wt%的SiO₂溶胶中,静置使其溶胶-凝胶化,在纤维框架内形成SiO₂软凝胶,制得复合凝胶块;

[0109] (4) 将所得复合凝胶块在30℃下静置24h,随后在无水乙醇中老化,老化温度为30℃,老化时间为48h;再经CO₂超临界干燥,温度为50℃,压力为7.4MPa,时间为6h,即得具有两相海岛结构的柔弹性气凝胶复合隔热材料。

[0110] 本实施例制备的复合隔热材料厚度为2mm, SiO₂气凝胶纳米颗粒的负载率为70%,常温下导热系数为0.026W·m⁻¹·k⁻¹,最大屈曲应变为70%,压缩塑性形变为15%。

[0111] 实施例5:

[0112] 与实施例1相比,绝大部分均相同,除了本实施例中,将所述四乙氧基硅烷、无水乙醇以及去离子水的摩尔比为1:100:60改为所述四乙氧基硅烷、无水乙醇以及去离子水的摩尔比为1:50:20,制备得到浓度为2wt%的SiO₂溶胶。

[0113] 实施例6:

[0114] 与实施例1相比,绝大部分均相同,除了本实施例中,将SiO₂-Al₂O₃纳米纤维海绵的厚度改为3mm。

[0115] 实施例7:

[0116] 与实施例1相比,绝大部分均相同,除了本实施例中,将在30℃下静置24h改为在10℃下静置1h。

[0117] 实施例8:

[0118] 与实施例1相比,绝大部分均相同,除了本实施例中,将在30℃下静置24h改为在35℃下静置15h。

[0119] 实施例9:

[0120] 与实施例1相比,绝大部分均相同,除了本实施例中,将老化温度为30℃改为老化温度为50℃。

[0121] 实施例10:

[0122] 与实施例1相比,绝大部分均相同,除了本实施例中,将老化温度为30℃改为老化温度为40℃。

[0123] 实施例11:

[0124] 与实施例1相比,绝大部分均相同,除了本实施例中,将老化时间为48小时改为老化时间为72小时。

[0125] 实施例12:

[0126] 与实施例1相比,绝大部分均相同,除了本实施例中,将老化时间为48小时改为老化时间为1小时。

[0127] 实施例13:

[0128] 与实施例1相比,绝大部分均相同,除了本实施例中,将“温度为50℃,压力为7.4MPa,时间为6h”改为“温度为30℃,压力为18MPa,时间为2h”。

[0129] 实施例14:

[0130] 与实施例1相比,绝大部分均相同,除了本实施例中,将“温度为50℃,压力为7.4MPa,时间为6h”改为“温度为40℃,压力为15MPa,时间为12h”。

[0131] 实施例15:

[0132] 与实施例1相比,绝大部分均相同,除了本实施例中,将步骤(1)中无机前驱体(四乙氧基硅烷、九水合硝酸铝,质量比为1:1)改为无机前驱体(四乙氧基硅烷)。

[0133] 实施例16:

[0134] 与实施例1相比,绝大部分均相同,除了本实施例中,将步骤(1)中无机前驱体(四乙氧基硅烷、九水合硝酸铝,质量比为1:1)改为无机前驱体(八水合氯化锆)。

[0135] 实施例17:

[0136] 与实施例1相比,绝大部分均相同,除了本实施例中,将步骤(1)中(四乙氧基硅烷、九水合硝酸铝,质量比为1:1)改为无机前驱体(六水合氯化铝)。

[0137] 实施例18:

[0138] 与实施例1相比,绝大部分均相同,除了本实施例中,将步骤(1)中(四乙氧基硅烷、九水合硝酸铝,质量比为1:1)改为无机前驱体(四氯化钛)。

[0139] 实施例19:

[0140] 与实施例1相比,绝大部分均相同,除了本实施例中,将步骤(1)中(四乙氧基硅烷、九水合硝酸铝,质量比为1:1)改为无机前驱体(二水合氯化亚锡)。

[0141] 实施例20:

[0142] 与实施例1相比,绝大部分均相同,除了本实施例中,将步骤(1)中(四乙氧基硅烷、九水合硝酸铝,质量比为1:1)改为无机前驱体(六水合氯化镉)。

[0143] 实施例21:

[0144] 与实施例1相比,绝大部分均相同,除了本实施例中,将步骤(1)中(四乙氧基硅烷、九水合硝酸铝,质量比为1:1)改为无机前驱体(乙酰丙酮镧)。

[0145] 实施例22:

[0146] 与实施例1相比,绝大部分均相同,除了本实施例中,将步骤(1)中(四乙氧基硅烷、九水合硝酸铝,质量比为1:1)改为无机前驱体(六水合硝酸钆)。

[0147] 实施例23:

[0148] 与实施例1相比,绝大部分均相同,除了本实施例中,将步骤(1)中(四乙氧基硅烷、九水合硝酸铝,质量比为1:1)改为无机前驱体(乙酰丙酮锰)。

[0149] 实施例24:

[0150] 与实施例1相比,绝大部分均相同,除了本实施例中,将步骤(1)中(四乙氧基硅烷、九水合硝酸铝,质量比为1:1)改为无机前驱体(乙酰丙酮铁)。

[0151] 实施例25:

[0152] 与实施例1相比,绝大部分均相同,除了本实施例中,将步骤(1)中(四乙氧基硅烷、九水合硝酸铝,质量比为1:1)改为无机前驱体(硝酸铈铵)。

[0153] 实施例26:

[0154] 与实施例1相比,绝大部分均相同,除了本实施例中,将步骤(1)中(四乙氧基硅烷、九水合硝酸铝,质量比为1:1)改为无机前驱体(四乙氧基硅烷、六水合氯化铝以及四氯化钛,质量比为1:1:1)。

[0155] 实施例27:

[0156] 与实施例1相比,绝大部分均相同,除了本实施例中,将步骤(1)中四乙氧基硅烷、无水乙醇以及去离子水的摩尔比为1:100:60改为四乙氧基硅烷、无水乙醇以及去离子水的摩尔比为1:20:20。

[0157] 实施例28:

[0158] 与实施例1相比,绝大部分均相同,除了本实施例中,将步骤(1)中四乙氧基硅烷、无水乙醇以及去离子水的摩尔比为1:100:60改为四乙氧基硅烷、无水乙醇以及去离子水的摩尔比为1:100:200。

[0159] 对比例1:

[0160] 本对比例制备了一种普通静电直喷纺丝成型的 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 纳米纤维海绵,与实例1制得的一种具有两相海岛结构的柔弹性气凝胶复合隔热材料在结构上的区别是本对比例 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 纳米纤维海绵的纤维框架中未附着或填充 SiO_2 气凝胶纳米颗粒,如图2所示,该 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 纳米纤维海绵具有较大的孔径,孔径范围为 $1\sim 5\mu\text{m}$,远大于空气分子平均自由程,气体热导率高,常温导热系数为 $0.04\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{k}^{-1}$;实施例1中 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 纳米纤维海绵与 SiO_2 溶胶复合后, SiO_2 气凝胶纳米颗粒附着于纤维壁上或不完全的填充于纤维框架内,形成大量纳米级孔隙,平均孔径降低至空气分子平均自由程以下。与对比例1相比,实施例1制备的复合材料常温导热系数降低近40%。

[0161] 对比例2:

[0162] 与实施例1相比,绝大部分均相同,除了本对比例中将步骤(3)中老化温度为 30°C 改为老化温度为 70°C 。由于凝胶网络中的液体主要是乙醇,其沸点低(78.3°C),蒸气压高(20°C 下为 5.8kPa),老化过程中乙醇极易挥发,并且由于老化时凝胶仍在不断进行的水解缩聚反应,产生一定量的水,因此凝胶网络中水含量越来越多,其较大的表面张力易导致干燥过程中材料整体应力和局部应力差增大,气凝胶颗粒融合、孔结构塌陷,如图3所示,形成致密无孔的复合材料,该材料常温导热系数为 $0.055\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{k}^{-1}$ 。与对比例2相比,实施例1制备的复合材料的常温导热系数降低近57%。

[0163] 对比例3:

[0164] 与实施例2相比,绝大部分均相同,除了本对比例中,将所述四乙氧基硅烷、无水乙醇以及去离子水的摩尔比为1:100:60改为所述四乙氧基硅烷、无水乙醇以及去离子水的摩尔比为1:3:1,制备得到浓度为20wt%的 SiO_2 溶胶。

[0165] 本对比例提供了一种浓度为20wt%的 SiO_2 溶胶与静电直喷纺丝法制备的 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 纳米纤维海绵复合制得的隔热材料,如图4所示,该隔热材料中纳米纤维被牢固固结在相邻的气凝胶纳米颗粒集合体中,在外力作用下各结构单元间摩擦力和滑移阻力大,纤维

调节自身形状和相对位的能力变差,材料整体变形能力下降,最大屈曲应变为20%,压缩塑性形变为30%。与对比例3相比,实施例2制备的复合隔热材料的最大屈曲应变提升100%,压缩塑性形变降低近70%。

[0166] 本发明气凝胶复合隔热材料的隔热作用主要是由于它具有纳米级孔径,可有效抑制气体分子的热传导。本发明采用不同硅源前驱体、不同溶剂、不同酸性催化剂或不同碱性催化剂制备得到的 SiO_2 溶胶用于制备气凝胶复合隔热材料,这些材料的微观结构虽存在一定差异,但其孔径均小于空气分子平均自由程,因此其隔热性能差别不大。影响本发明气凝胶复合隔热材料性能的关键性因素在于 SiO_2 气凝胶纳米颗粒的填充率,而填充率取决于 SiO_2 溶胶的浓度,当 SiO_2 溶胶浓度过高时,所制得的复合材料的柔弹性会降低。

[0167] 上述的对实施例的描述是为便于该技术领域的普通技术人员能理解和使用发明。熟悉本领域技术的人员显然可以容易地对这些实施例做出各种修改,并把在此说明的一般原理应用到其他实施例中而不必经过创造性的劳动。因此,本发明不限于上述实施例,本领域技术人员根据本发明的揭示,不脱离本发明范畴所做出的改进和修改都应该在本发明的保护范围之内。

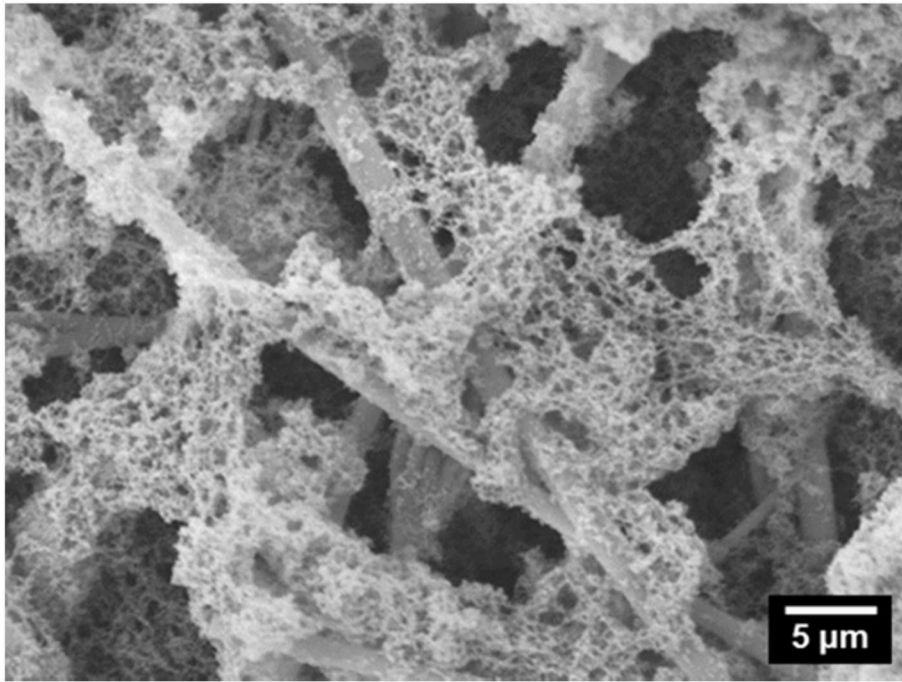


图1

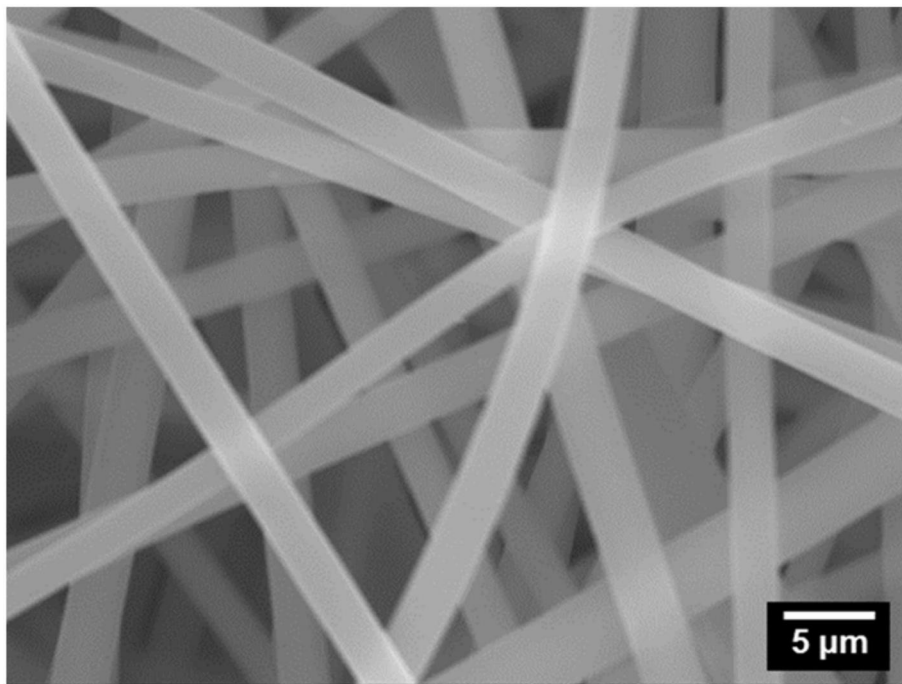


图2

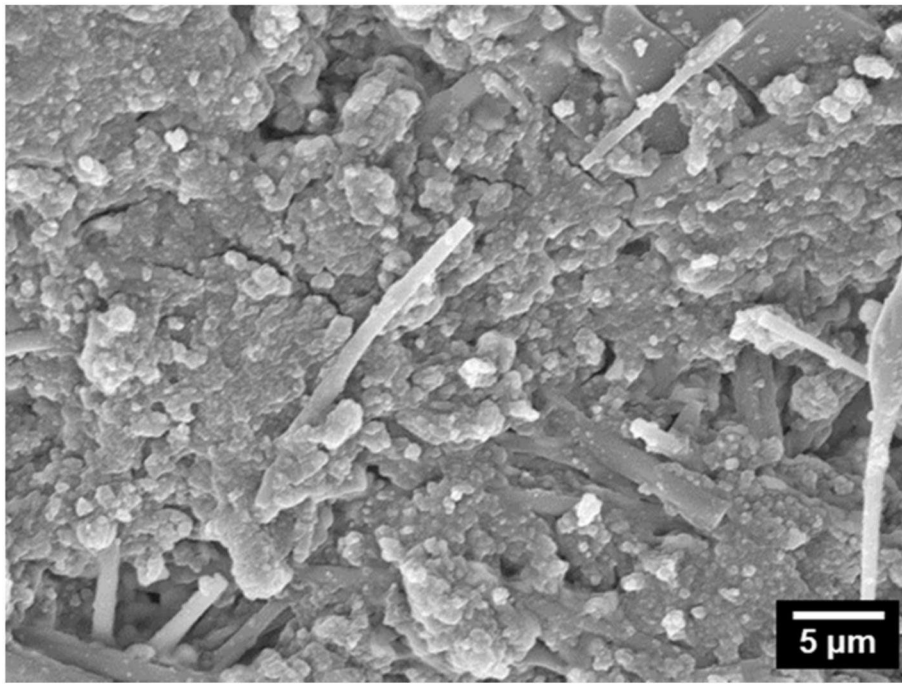


图3

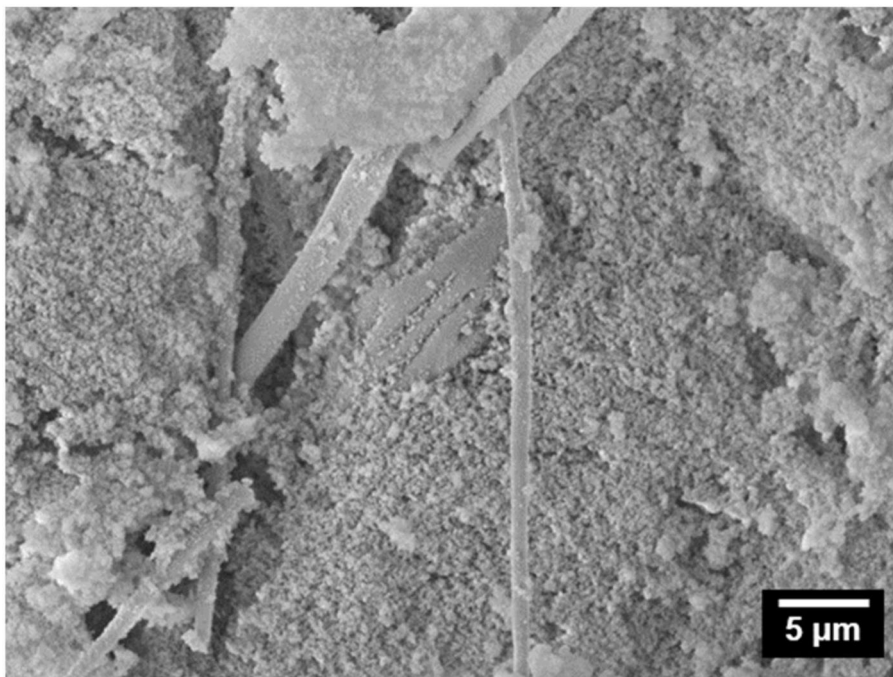


图4