



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 112390570 A

(43)申请公布日 2021.02.23

(21)申请号 201910740261.X

(22)申请日 2019.08.12

(71)申请人 天津城建大学

地址 300384 天津市西青区津静路26号

(72)发明人 章伊婷 李婧 刘洪丽 李亚静

李洪彦 杨建奇 汤秋于

(74)专利代理机构 天津创智天诚知识产权代理

事务所(普通合伙) 12214

代理人 王秀奎

(51)Int.Cl.

C04B 28/00(2006.01)

C04B 111/40(2006.01)

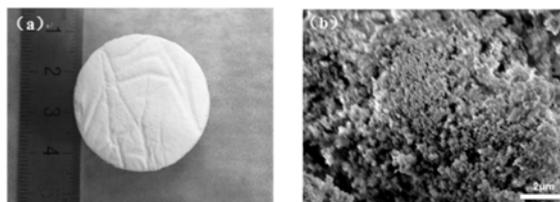
权利要求书2页 说明书5页 附图2页

(54)发明名称

一种相变微胶囊复合三氧化铝-二氧化硅气凝胶及其制备方法

(57)摘要

本发明提供一种相变微胶囊复合三氧化铝-二氧化硅气凝胶及其制备方法,将二氧化硅溶胶和 $Al_2O_3$ 溶胶水解1-5h后,将二氧化硅溶胶逐滴加入 $Al_2O_3$ 溶胶中,室温条件下机械搅拌8-26h后,得到 $Al_2O_3-SiO_2$ 混合溶胶,再向上述 $Al_2O_3-SiO_2$ 混合溶胶中加入纤维及相变微胶囊,室温条件下机械搅拌均匀后,再加入溶胶聚合促进剂发生凝胶化后,即得到相变微胶囊复合 $Al_2O_3-SiO_2$ 凝胶,将相变微胶囊复合 $Al_2O_3-SiO_2$ 凝胶浸在无水乙醇溶液中老化10-40h后,再浸入疏水改性剂中,最后将相变微胶囊复合 $Al_2O_3-SiO_2$ 凝胶在常温常压下干燥10-40h,在 $36-85^\circ C$ 下干燥3-15h后,即得到相变微胶囊复合 $Al_2O_3-SiO_2$ 气凝胶。在不改变气凝胶自身隔热特性的同时,增加蓄热功能,从而提高硅基气凝胶复合材料的保温隔热效率及能源利用率。



1. 一种相变微胶囊复合三氧化铝—二氧化硅气凝胶,其特征在于:按照下述步骤进行:

步骤1,将正硅酸四乙酯加入乙醇水溶液中,室温(20-25℃)条件下机械搅拌均匀,向上述分散液中加入酸性催化剂,调节分散液的pH至1-3,即得到二氧化硅溶胶,其中,正硅酸四乙酯的加入量为4-22质量份;

步骤2,将氯化铝六水合物加入乙醇水溶液中,室温(20-25℃)条件下机械搅拌均匀,即得到 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 溶胶,其中,氯化铝六水合物的加入量为1-12质量份;

步骤3,将步骤1制备得到的二氧化硅溶胶和步骤2制备得到的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 溶胶水解1-5h后,将二氧化硅溶胶逐滴加入 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 溶胶中,室温(20-25℃)条件下机械搅拌8-26h后,得到 $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ 混合溶胶,再向上述 $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ 混合溶胶中加入纤维及相变微胶囊,室温(20-25℃)条件下机械搅拌均匀后,再加入溶胶聚合促进剂发生凝胶化后,即得到相变微胶囊复合 $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ 凝胶,将相变微胶囊复合 $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ 凝胶浸在无水乙醇溶液中老化10-40h后,再浸入疏水改性剂中,最后将相变微胶囊复合 $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ 凝胶在常温常压下干燥10-40h,在36-85℃下干燥3-15h后,即得到相变微胶囊复合 $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ 气凝胶,其中,二氧化硅溶胶和 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 溶胶质量比为(15-85):(5-55),纤维采用石英纤维、玻璃纤维、细菌纤维或者是高硅氧纤维,纤维和相变微胶囊添加比例为(1-6):(4-32),溶胶聚合促进剂采用1,2环氧丙烷或者是氨水,溶胶聚合促进剂添加量为1-6质量份,疏水改性剂采用硅烷偶联剂和低表面张力溶剂,硅烷偶联剂和低表面张力溶剂的摩尔比为1:(1-5),疏水改性剂添加量为8-32质量份。

2. 根据权利要求1所述的一种相变微胶囊复合三氧化铝—二氧化硅气凝胶,其特征在于:在步骤1中,正硅酸四乙酯的加入量为5-20质量份,乙醇水溶液中,无水乙醇和蒸馏水的质量比为(10-60):(1-10),酸性催化剂采用盐酸、硝酸、磷酸或者是草酸,优选盐酸;在步骤2中,氯化铝六水合物的加入量为1-10质量份,乙醇水溶液中,无水乙醇和蒸馏水的质量比为(3-30):(1-5)。

3. 根据权利要求1所述的一种相变微胶囊复合三氧化铝—二氧化硅气凝胶,其特征在于:在步骤3中,二氧化硅溶胶和 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 溶胶质量比为(20-80):(10-50),纤维和相变微胶囊添加比例为(1-5):(5-30),相变微胶囊的直径为10-25 $\mu\text{m}$ ,储能密度为120J/g,相变温度为25℃,纤维直径为5-10 $\mu\text{m}$ ,长度为20-100 $\mu\text{m}$ ;溶胶聚合促进剂添加量为1-5质量份,疏水改性剂添加量为10-30质量份,其中,疏水改性剂中的硅烷偶联剂采用 $\gamma$ -氨丙基三乙氧基硅烷、 $\gamma$ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷或者是六甲基二硅氮烷,疏水改性剂中的低表面张力溶剂采用异丙醇、异丁醇、丙三醇、正己烷、戊烷、乙醚、甲乙醚或者是丙酮。

4. 根据权利要求1所述的一种相变微胶囊复合三氧化铝—二氧化硅气凝胶,其特征在于:在步骤3中,二氧化硅溶胶和 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 溶胶水解1-4h,二氧化硅溶胶和 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 溶胶滴加混合搅拌10-24h,滴加速度为1-5滴/min,相变微胶囊复合 $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ 凝胶浸在无水乙醇溶液中老化12-36h后,再浸入疏水改性剂中,最后将相变微胶囊复合 $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ 凝胶在常温常压下干燥12-36h,在40-80℃下干燥4-12h。

5. 一种相变微胶囊复合三氧化铝—二氧化硅气凝胶的制备方法,其特征在于:按照下述步骤进行:

步骤1,将正硅酸四乙酯加入乙醇水溶液中,室温(20-25℃)条件下机械搅拌均匀,向上述分散液中加入酸性催化剂,调节分散液的pH至1-3,即得到二氧化硅溶胶,其中,正硅酸四

乙酯的加入量为4-22质量份；

步骤2,将氯化铝六水合物加入乙醇水溶液中,室温(20-25℃)条件下机械搅拌均匀,即得到 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 溶胶,其中,氯化铝六水合物的加入量为1-12质量份；

步骤3,将步骤1制备得到的二氧化硅溶胶和步骤2制备得到的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 溶胶水解1-5h后,将二氧化硅溶胶逐滴加入 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 溶胶中,室温(20-25℃)条件下机械搅拌8-26h后,得到 $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ 混合溶胶,再向上述 $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ 混合溶胶中加入纤维及相变微胶囊,室温(20-25℃)条件下机械搅拌均匀后,再加入溶胶聚合促进剂发生凝胶化后,即得到相变微胶囊复合 $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ 凝胶,将相变微胶囊复合 $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ 凝胶浸在无水乙醇溶液中老化10-40h后,再浸入疏水改性剂中,最后将相变微胶囊复合 $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ 凝胶在常温常压下干燥10-40h,在36-85℃下干燥3-15h后,即得到相变微胶囊复合 $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ 气凝胶,其中,二氧化硅溶胶和 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 溶胶质量比为(15-85):(5-55),纤维采用石英纤维、玻璃纤维、细菌纳米纤维或者是高硅氧纤维,纤维和相变微胶囊添加比例为(1-6):(4-32),溶胶聚合促进剂采用1,2环氧丙烷或者是氨水,溶胶聚合促进剂添加量为1-6质量份,疏水改性剂采用硅烷偶联剂和低表面张力溶剂,硅烷偶联剂和低表面张力溶剂的摩尔比为1:(1-5),疏水改性剂添加量为8-32质量份。

6.根据权利要求5所述的一种相变微胶囊复合三氧化铝-二氧化硅气凝胶的制备方法,其特征在于:在步骤1中,正硅酸四乙酯的加入量为5-20质量份,乙醇水溶液中,无水乙醇和蒸馏水的质量比为(10-60):(1-10),酸性催化剂采用盐酸、硝酸、磷酸或者是草酸,优选盐酸;在步骤2中,氯化铝六水合物的加入量为1-10质量份,乙醇水溶液中,无水乙醇和蒸馏水的质量比为(3-30):(1-5)。

7.根据权利要求5所述的一种相变微胶囊复合三氧化铝-二氧化硅气凝胶的制备方法,其特征在于:在步骤3中,二氧化硅溶胶和 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 溶胶质量比为(20-80):(10-50),纤维和相变微胶囊添加比例为(1-5):(5-30),相变微胶囊的直径为10-25 $\mu\text{m}$ ,储能密度为120J/g,相变温度为25℃,纤维直径为5-10 $\mu\text{m}$ ,长度为20-100 $\mu\text{m}$ ;溶胶聚合促进剂添加量为1-5质量份,疏水改性剂添加量为10-30质量份,其中,疏水改性剂中的硅烷偶联剂采用 $\gamma$ -氨丙基三乙氧基硅烷、 $\gamma$ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷或者是六甲基二硅氮烷,疏水改性剂中的低表面张力溶剂采用异丙醇、异丁醇、丙三醇、正己烷、戊烷、乙醚、甲乙醚或者是丙酮。

8.根据权利要求5所述的一种相变微胶囊复合三氧化铝-二氧化硅气凝胶的制备方法,其特征在于:在步骤3中,二氧化硅溶胶和 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 溶胶水解1-4h,二氧化硅溶胶和 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 溶胶滴加混合搅拌10-24h,滴加速度为1-5滴/min,相变微胶囊复合 $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ 凝胶浸在无水乙醇溶液中老化12-36h后,再浸入疏水改性剂中,最后将相变微胶囊复合 $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ 凝胶在常温常压下干燥12-36h,在40-80℃下干燥4-12h。

9.根据权利要求1-4任一所述的一种相变微胶囊复合三氧化铝-二氧化硅气凝胶在制备保温隔热材料上的应用。

10.根据权利要求9所述的应用,其特征在于:相变微胶囊复合 $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ 气凝胶结晶热焓值为40-45J/g,结晶的相变温度为 $15\pm 2^\circ\text{C}$ ,相变复合气凝胶的熔融热焓值为30-32J/g,熔融的相变温度为 $26\pm 2^\circ\text{C}$ ,向二氧化硅溶胶中添加相变微胶囊会使得气凝胶的导热系数升高,导热系数在0.04-0.06W/(m·K)之间。

# 一种相变微胶囊复合三氧化铝—二氧化硅气凝胶及其制备方法

## 技术领域

[0001] 本发明涉及绿色节能建筑材料技术领域,更具体地说涉及一种相变微胶囊复合 $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ 气凝胶及其制备方法。

## 背景技术

[0002] 目前相变材料在建筑材料中的应用主要集中在多孔材料负载及定形相变材料物理复合两方面的制备研究。大量微孔结构的存在使此类固体材料具有轻质、热导率低、可负载相变储能材料等优点。将相变材料负载于多孔材料的孔隙内,多采用真空注入法将相变材料浸入混凝土块、石膏板、膨胀珍珠岩、硅藻土蛭石等多孔材料中,通过后期建材化加工得到具有一定蓄热能力的建筑材料。虽然孔隙率能达到40%以上,所得的相变储能建筑材料与普通混凝土块等材料相比储热性能有大幅提高,但因此类材料本身密度较大,在吸入有限量相变材料的情况下其热能储存密度较低,且使用过程中的非定形性相变材料的渗漏问题直接影响了实际的工程应用。因此将定形相变材料,即相变微胶囊可解决非定形相变材料的渗漏问题,但低热能储存密度仍是制约性因素,失去应用意义。为了保障相变材料储能-释能效率,能够解决该问题的方法是将相变微胶囊与超低密度多孔性材料复合,因超低密度多孔材料的加入对相变微胶囊热能储存效率的影响会非常小,为制备具有实用价值的建筑热调控材料提供了可能性。

[0003] 纳米气凝胶是由纳米级胶体粒子为骨架聚集构成纳米多孔网络结构,并在空隙中充满气态分散介质的一种超轻质具有纳米多孔结构的固态材料。特别是硅基气凝胶材料就被研究者认为是最有发展潜力的隔热保温材料,其导热系数低于“无对流空气”,在建筑领域的应用将使得节能效果实现数量级上的提高,因此日益展现出巨大优势和前景。特别是 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 气凝胶其骨架导热率较高,用其作为骨架材料负载相变微胶囊,可在保证体相导热率相对较低的前提下,使热流沿着气凝胶骨架传输到相变微胶囊内部,实现智能调温。

[0004] 但无机气凝胶固有的脆性和差的机械强度限制了它们在建筑领域的实际应用,通过纤维增强策略可有效提高气凝胶的力学性能。此外,因传统的超临界制备方式对设备要求较高,无法适应大批量建筑材料的制备,建筑用气凝胶的制备研究集中在常压技术上。

## 发明内容

[0005] 本发明克服了现有技术中的不足,提供了一种相变微胶囊复合 $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ 气凝胶及其制备方法,提供一种简单易于操作的制备工艺,用于制备具有特殊蓄热功能的隔热气凝胶,其在建筑材料保温蓄热的墙体材料、玻璃夹层材料等方面具有良好的应用性,该发明在不改变气凝胶自身隔热特性的同时,增加蓄热功能,从而提高硅基气凝胶复合材料的保温隔热效率及能源利用率,实现居住环境的智能调温宜居节能特性,技术路线可行。

[0006] 本发明的目的通过下述技术方案予以实现。

[0007] 一种相变微胶囊复合 $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ 气凝胶及其制备方法,按照下述步骤进行:

[0008] 步骤1,将正硅酸四乙酯加入乙醇水溶液中,室温(20-25℃)条件下机械搅拌均匀,向上述分散液中加入酸性催化剂,调节分散液的pH至1-3,即得到二氧化硅溶胶,其中,正硅酸四乙酯的加入量为4-22质量份;

[0009] 步骤2,将氯化铝六水合物加入乙醇水溶液中,室温(20-25℃)条件下机械搅拌均匀,即得到 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 溶胶,其中,氯化铝六水合物的加入量为1-12质量份;

[0010] 步骤3,将步骤1制备得到的二氧化硅溶胶和步骤2制备得到的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 溶胶水解1-5h后,将二氧化硅溶胶逐滴加入 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 溶胶中,室温(20-25℃)条件下机械搅拌8-26h后,得到 $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ 混合溶胶,再向上述 $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ 混合溶胶中加入纤维及相变微胶囊,室温(20-25℃)条件下机械搅拌均匀后,再加入溶胶聚合促进剂发生凝胶化后,即得到相变微胶囊复合 $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ 凝胶,将相变微胶囊复合 $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ 凝胶浸在无水乙醇溶液中老化10-40h后,再浸入疏水改性剂中,最后将相变微胶囊复合 $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ 凝胶在常温常压下干燥10-40h,在36-85℃下干燥3-15h后,即得到相变微胶囊复合 $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ 气凝胶,其中,二氧化硅溶胶和 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 溶胶质量比为(15-85):(5-55),纤维采用石英纤维、玻璃纤维、细菌纳米纤维或者是高硅氧纤维,纤维和相变微胶囊添加比例为(1-6):(4-32),溶胶聚合促进剂采用1,2环氧丙烷或者是氨水,溶胶聚合促进剂添加量为1-6质量份,疏水改性剂采用硅烷偶联剂和低表面张力溶剂,硅烷偶联剂和低表面张力溶剂的摩尔比为1:(1-5),疏水改性剂添加量为8-32质量份。

[0011] 在步骤1中,正硅酸四乙酯的加入量为5-20质量份,乙醇水溶液中,无水乙醇和蒸馏水的质量比为(10-60):(1-10),酸性催化剂采用盐酸、硝酸、磷酸或者是草酸,优选盐酸。

[0012] 在步骤2中,氯化铝六水合物的加入量为1-10质量份,乙醇水溶液中,无水乙醇和蒸馏水的质量比为(3-30):(1-5)。

[0013] 在步骤3中,二氧化硅溶胶和 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 溶胶质量比为(20-80):(10-50),纤维和相变微胶囊添加比例为(1-5):(5-30),相变微胶囊的直径为10-25 $\mu\text{m}$ ,储能密度为120J/g,相变温度为25℃,纤维直径为5-10 $\mu\text{m}$ ,长度为20-100 $\mu\text{m}$ ;溶胶聚合促进剂添加量为1-5质量份,疏水改性剂添加量为10-30质量份,其中,疏水改性剂中的硅烷偶联剂采用 $\gamma$ -氨丙基三乙氧基硅烷、 $\gamma$ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷或者是六甲基二硅氮烷,疏水改性剂中的低表面张力溶剂采用异丙醇、异丁醇、丙三醇、正己烷、戊烷、乙醚、甲乙醚或者是丙酮。

[0014] 在步骤3中,二氧化硅溶胶和 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 溶胶水解1-4h,二氧化硅溶胶和 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 溶胶滴加混合搅拌10-24h,滴加速度为1-5滴/min,相变微胶囊复合 $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ 凝胶浸在无水乙醇溶液中老化12-36h后,再浸入疏水改性剂中,最后将相变微胶囊复合 $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ 凝胶在常温常压下干燥12-36h,在40-80℃下干燥4-12h。

[0015] 本发明采用正硅酸乙酯、氯化铝六水合物与疏水化硅烷偶联剂作为制备硅气凝胶前驱体原料,利用酸水解正硅酸乙酯和氯化铝六水合物得到 $\text{SiO}_2$ 溶胶与 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 溶胶,将两者溶胶以一定的比例配制成 $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ 复合溶胶,将纳米改性石蜡相变微胶囊、纤维增强体(即微米级纤维,直径和长度达到微米级)加入至 $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ 溶胶,利用溶胶聚合促进剂使其混合溶胶发生凝胶,最后通过常温老化、改性,在常压干燥条件下诱导生成复合气凝胶。

[0016] 本发明的有益效果为:本发明所采用的制备方法简单,所用原料丰富易得,反应条件温和,易于工业化批量生产,有希望转化为实用性技术,成果易于转化,经济效益和环境

意义十分重大;所得的一种纤维增强气凝胶相变微胶囊复合材料保持气凝胶自身隔热特性的同时,增加蓄热功能,将隔热与蓄热的矛盾性去除,可直接将太阳能、电能或时差性热能等非即时性使用,即供给量超过使用量时储存能量,待需要时将能量自动释放使用,从而提高硅基气凝胶复合材料的保温隔热效率及能源利用率;本发明添加的高硅氧纤维具有导热性能,可将热量在气凝胶与相变外胶囊之间进行有效传递,保证了相变材料吸收和释放热量的及时性和有效性。

### 附图说明

[0017] 图1是本发明制备得到的相变微胶囊复合 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 气凝胶的宏观及微观形貌图,其中,(a)为宏观形貌图,(b)为微观形貌图,即扫描电镜图;

[0018] 图2是本发明制备得到的相变微胶囊复合 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 气凝胶的DSC曲线;

[0019] 图3是本发明制备得到的相变微胶囊复合 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 气凝胶的导热系数曲线。

### 具体实施方式

[0020] 下面通过具体的实施例对本发明的技术方案作进一步的说明。相变微胶囊购自湖北赛默新能源科技有限公司,直径为 $10\text{-}25\mu\text{m}$ ,储能密度为 $120\text{J/g}$ ,相变温度为 $25^\circ\text{C}$ ;石英纤维购自河南神玖天航新材料股份有限公司,细菌纤维(即抗菌纤维)购自桂林奇宏科技有限公司,玻璃纤维、高硅氧纤维购自陕西华特新材料股份有限公司,选择微米级纤维进行使用。在本发明中,针对酸性催化剂(盐酸)、碱性催化剂(氢氧化钠水溶液)和二氧化硅溶胶的使用,控制每滴加入量的体积为 $0.05\text{ml}$ ;各个组分采用质量比,选择以质量份数计,每份为 $1\text{g}$ 。

#### [0021] 实施例1

[0022] (1) 将正硅酸四乙酯,乙醇,蒸馏水以 $\text{TEOS}:\text{EtOH}:\text{H}_2\text{O}=8:23:3$ 的质量比混合,在室温下搅拌至混合均匀,加入5滴盐酸调节混合液 $\text{PH}$ 至 $1\text{-}2$ 催化水解,制备二氧化硅溶胶。

[0023] (2) 以氯化铝六水合物,乙醇,蒸馏水以 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{EtOH}:\text{H}_2\text{O}=3:10:1$ 的质量比混合,在室温下搅拌至溶液均匀获得 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 溶胶。

[0024] (3) 将上述溶胶水解 $2\text{h}$ 后,将30份的 $\text{SiO}_2$ 溶胶以 $1\text{滴}/\text{min}$ 速度加入10份的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 溶胶中,搅拌 $10\text{h}$ ,得到均匀的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 混合溶胶。将1份的石英纤维及5份的相变微胶囊加至 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 溶胶,搅拌均匀后,加入1份的溶胶聚合促进剂,一般在 $0.5\text{-}1\text{h}$ 内发生凝胶化。将相变复合 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 凝胶经无水乙醇溶液老化 $24\text{h}$ 后,浸入到含质量百分数 $30\text{wt}\%$ 六甲基二硅氮烷的正己烷中改性 $8\text{h}$ 。最后,将 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 复合凝胶在常温常压下干燥 $24\text{h}$ ,在 $40^\circ\text{C}$ 下干燥 $10\text{h}$ ,得到相变微胶囊复合 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 气凝胶。

[0025] 如图1所示,a为实施例1所制备的气凝胶宏观图,可见气凝胶成型性良好,不会产生粉化,b为实施例1所制备气凝胶的扫描电镜图片,从图片中可以看出相变微胶囊加入后气凝胶保持了较好的孔结构。

[0026] 如图2所示,相变微胶囊复合 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 气凝胶的结晶热焓值为 $42.24\text{J/g}$ ,结晶的相变温度为 $15.0^\circ\text{C}$ ,相变微胶囊复合 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 气凝胶的熔融热为 $30.14\text{J/g}$ ,熔融的相变温度为 $26.5^\circ\text{C}$ 。

[0027] 如图3所示,向 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 混合溶胶添加相变微胶囊会造成气凝胶的导热系数升

高,导热系数在0.05-0.055W/(m·K)之间浮动,故对相变微胶囊的加入对隔热效果影响较小。

#### [0028] 实施例2

[0029] (1) 将正硅酸四乙酯,乙醇,蒸馏水以TEOS:EtOH:H<sub>2</sub>O=10:20:4的质量比混合,在室温下搅拌至混合均匀,加入5滴盐酸调节混合液PH至1-3催化水解,制备二氧化硅溶胶。

[0030] (2) 以氯化铝六水合物,乙醇,蒸馏水以AlCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O:EtOH:H<sub>2</sub>O=4:9:2的质量比混合,在室温下搅拌至溶液均匀获得Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>溶胶。

[0031] (3) 将上述溶胶水解1h后,将30份的SiO<sub>2</sub>溶胶以3滴/min速度加入10份的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>溶胶中,搅拌8h,得到均匀的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>混合溶胶。将2份的抗菌纤维及5份的相变微胶囊加至混Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>溶胶,搅拌均匀后,加入1份的溶胶聚合促进剂,一般在0.5-1h内发生凝胶化。将相变复合Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>凝胶经无水乙醇溶液老化10h后,浸入到含30%六甲基二硅氮烷的正己烷中改性16h。最后,将Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>复合凝胶在常温常压下干燥10h,在36℃下干燥12h,得到相变微胶囊复合Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>气凝胶。

#### [0032] 实施例3

[0033] (1) 将正硅酸四乙酯,乙醇,蒸馏水以TEOS:EtOH:H<sub>2</sub>O=8:23:3的质量比混合,在室温下搅拌至混合均匀,加入5滴盐酸调节混合液PH至1-2催化水解,制备二氧化硅溶胶。

[0034] (2) 以氯化铝六水合物,乙醇,蒸馏水以AlCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O:EtOH:H<sub>2</sub>O=3:10:1的质量比混合,在室温下搅拌至溶液均匀获得Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>溶胶。

[0035] (3) 将上述溶胶水解3h后,将40份的SiO<sub>2</sub>溶胶以4滴/min速度加入20份的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>溶胶中,搅拌26h,得到均匀的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>混合溶胶。将3份的玻璃纤维及10份的相变微胶囊加至混Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>溶胶,搅拌均匀后,加入2份的溶胶聚合促进剂,一般在0.5-1h内发生凝胶化。将相变复合Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>凝胶经无水乙醇溶液老化40h后,浸入到含30%六甲基二硅氮烷的正己烷中改性24h。最后,将Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>复合凝胶在常温常压下干燥40h,在85℃下干燥4h,得到相变微胶囊复合Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>气凝胶。

#### [0036] 实施例4

[0037] (1) 将正硅酸四乙酯,乙醇,蒸馏水以TEOS:EtOH:H<sub>2</sub>O=10:20:4的质量比混合,在室温下搅拌至混合均匀,加入5滴盐酸调节混合液PH至1-2催化水解,制备二氧化硅溶胶。

[0038] (2) 以氯化铝六水合物,乙醇,蒸馏水以AlCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O:EtOH:H<sub>2</sub>O=4:9:2的质量比混合,在室温下搅拌至溶液均匀获得Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>溶胶。

[0039] (3) 将上述溶胶水解4h后,将40份的SiO<sub>2</sub>溶胶以5滴/min速度加入10份的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>溶胶中,搅拌10h,得到均匀的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>混合溶胶。将3份的石英纤维及5份的相变微胶囊加至混Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>溶胶,搅拌均匀后,加入3份的溶胶聚合促进剂,一般在0.5-1h内发生凝胶化。将相变复合Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>凝胶经无水乙醇溶液老化12h后,浸入到含30%六甲基二硅氮烷的正己烷中改性8h。最后,将Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>复合凝胶在常温常压下干燥12h,在40℃下干燥15h,得到相变微胶囊复合Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>气凝胶。

#### [0040] 实施例5

[0041] (1) 将正硅酸四乙酯,乙醇,蒸馏水以TEOS:EtOH:H<sub>2</sub>O=8:23:3的质量比混合,在室温下搅拌至混合均匀,加入5滴盐酸调节混合液PH至1-2催化水解,制备二氧化硅溶胶。

[0042] (2) 以氯化铝六水合物,乙醇,蒸馏水以AlCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O:EtOH:H<sub>2</sub>O=3:10:1的质量比

混合,在室温下搅拌至溶液均匀获得 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 溶胶。

[0043] (3)将上述溶胶水解5h后,将10份的 $\text{SiO}_2$ 溶胶以2滴/min速度加入30份的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 溶胶中,搅拌24h,得到均匀的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ 混合溶胶。将1份的高硅氧纤维及10份的相变微胶囊加至混 $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ 溶胶,搅拌均匀后,加入2份的溶胶聚合促进剂,一般在0.5-1h内发生凝胶化。将相变复合 $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ 凝胶经无水乙醇溶液老化36h后,浸入到含30%六甲基二硅氮烷的正己烷中改性24h。最后,将 $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ 复合凝胶在常温常压下干燥36h,在 $80^\circ\text{C}$ 下干燥3h,得到相变微胶囊复合 $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ 气凝胶。

[0044] 根据本发明内容进行工艺参数的调整,均可实现相变微胶囊复合 $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ 气凝胶的制备,经测试,本发明的相变微胶囊复合 $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ 气凝胶结晶热焓值为40—45J/g,结晶的相变温度为 $15\pm 2^\circ\text{C}$ ,相变复合气凝胶的熔融热焓值为30—32J/g,熔融的相变温度为 $26\pm 2^\circ\text{C}$ ,向二氧化硅溶胶中添加相变微胶囊会使得气凝胶的导热系数升高,导热系数在0.04-0.06W/(m·K)之间浮动。

[0045] 以上对本发明做了示例性的描述,应该说明的是,在不脱离本发明的核心的情况下,任何简单的变形、修改或者其他本领域技术人员能够不花费创造性劳动的等同替换均落入本发明的保护范围。

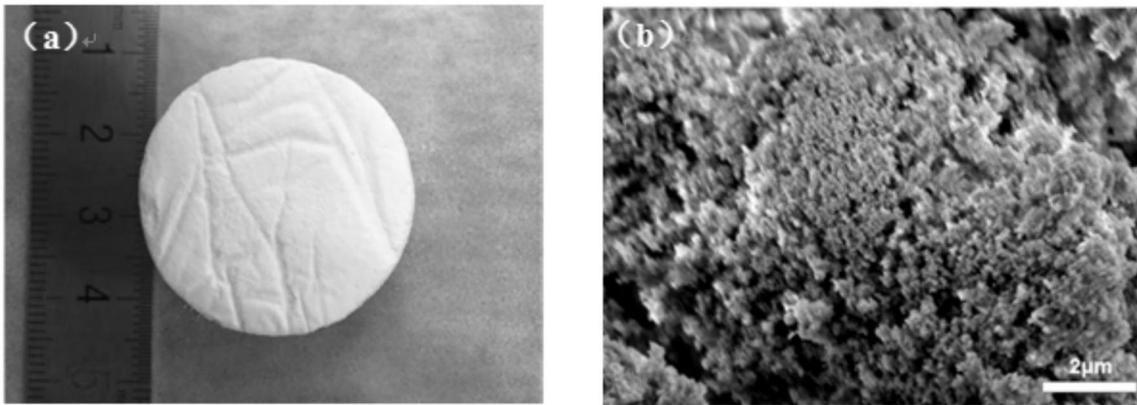


图1

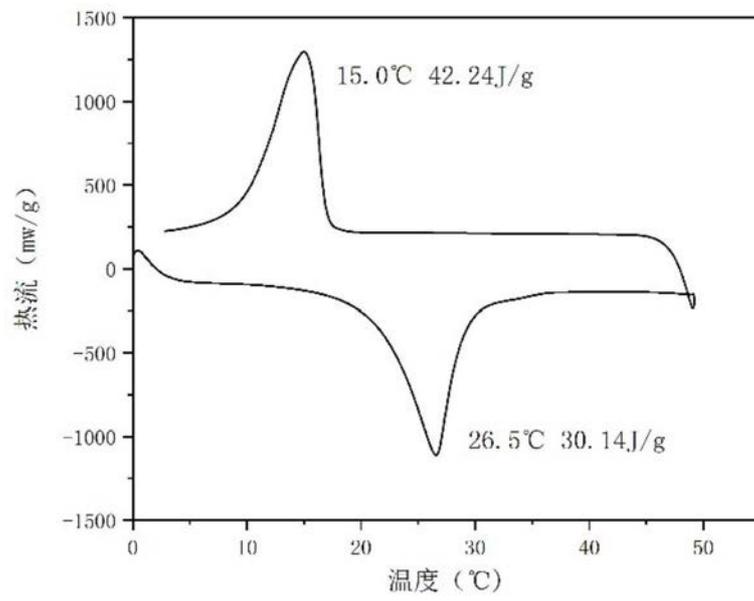


图2

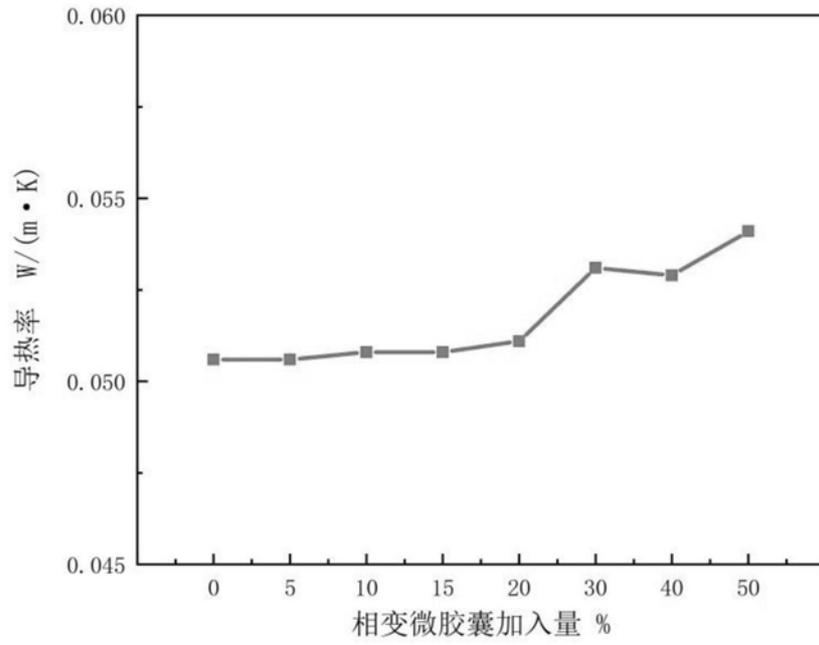


图3