



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114181671 B

(45) 授权公告日 2023. 09. 26

(21) 申请号 202111683392.2

(22) 申请日 2021.12.31

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114181671 A

(43) 申请公布日 2022.03.15

(73) 专利权人 中国科学技术大学先进技术研究院
地址 230000 安徽省合肥市高新区望江西路5089号

(72) 发明人 赵汇智 戴舜 周天培 吴长征 谢毅

(74) 专利代理机构 深圳市世纪恒程知识产权代理事务所 44287
专利代理师 白甲坡

(51) Int. Cl.
C09K 5/06 (2006.01)
C01B 33/158 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 106629750 A, 2017.05.10
CN 109020470 A, 2018.12.18

CN 110565366 A, 2019.12.13

CN 112390571 A, 2021.02.23

CN 113716934 A, 2021.11.30

US 2018079944 A1, 2018.03.22

CN 107381581 A, 2017.11.24

US 2018016152 A1, 2018.01.18

CN 103073008 A, 2013.05.01

CN 105195068 A, 2015.12.30

CN 107523275 A, 2017.12.29

CN 112390570 A, 2021.02.23

CN 113603452 A, 2021.11.05

CN 113716896 A, 2021.11.30

IN 201737011123 A, 2017.08.25

US 2008206545 A1, 2008.08.28

WO 2021035817 A1, 2021.03.04

CN 109126644 A, 2019.01.04

马利国; 孙艳荣; 李东来; 任富建; 李建平. 二氧化硅气凝胶硅源选择的研究进展. 无机盐工业. 2020, (第08期), 全文. (续)

审查员 黄亚林

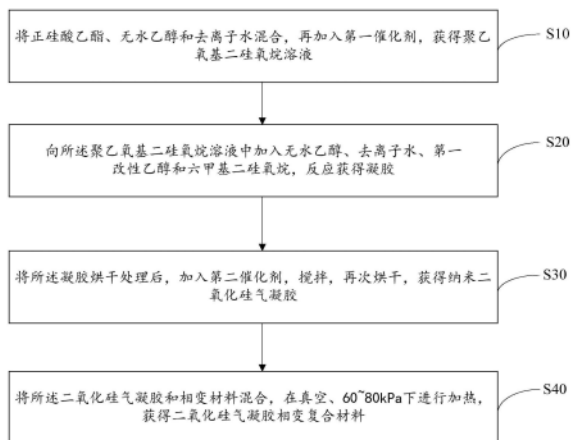
权利要求书1页 说明书10页 附图1页

(54) 发明名称
二氧化硅气凝胶相变复合材料的制备方法

(57) 摘要

本发明公开一种二氧化硅气凝胶相变复合材料的制备方法, 包括以下步骤: 将正硅酸乙酯、无水乙醇和去离子水混合, 再加入第一催化剂, 获得多聚乙氧基二硅氧烷溶液; 向所述多聚乙氧基二硅氧烷溶液中加入无水乙醇、去离子水、第一改性乙醇和六甲基二硅氧烷, 反应获得凝胶; 将所述凝胶烘干处理后, 加入第二催化剂, 搅拌, 再次烘干, 获得纳米二氧化硅气凝胶; 将所述二氧化硅气凝胶和相变材料混合, 在真空、60~80kPa下进行加热, 获得二氧化硅气凝胶相变复合材料; 其中, 所述第一改性乙醇为添加有氨水的乙醇溶液。本发明的主要目的是提供一种制备时间短、制备方法简单、性能优异、方便工业化生

产的二氧化硅气凝胶相变复合材料的制备方法。



CN 114181671 B

[接上页]

(56) 对比文件

杨凯;庞佳伟;吴伯荣;陈实;吴锋;杨栋. 二氧化硅气凝胶改性方法及研究进展. 北京理工大学学报. 2009, (第09期), 全文.

王雪枫;黄雪莉;王毅. 乙醇胺为碱性催化剂对硅气凝胶性能的影响. 无机盐工业. 2011, (第09期), 全文.

闫秋会;夏卫东;罗杰任;霍鑫. SiO₂气凝胶的常压干燥制备与性能表征. 材料导报. 2020, (第12期), 全文.

马利国;孙艳荣;李东来;任富建;李建平. 二氧化硅气凝胶硅源选择的研究进展. 无机盐工业. 2020, (第08期), 全文.

杨凯;庞佳伟;吴伯荣;陈实;吴锋;杨栋. 二氧化硅气凝胶改性方法及研究进展. 北京理工大学学报. 2009, (第09期), 全文.

王雪枫;黄雪莉;王毅. 乙醇胺为碱性催化剂对硅气凝胶性能的影响. 无机盐工业. 2011, (第09期), 全文.

1. 一种二氧化硅气凝胶相变复合材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

将正硅酸乙酯、无水乙醇和去离子水混合,再加入第一催化剂,获得多聚乙氧基二硅氧烷溶液;该步骤包括:将硅酸乙酯、无水乙醇和去离子水混合,搅拌均匀,再加入第一催化剂,在50~80℃下加热20~40min,获得多聚乙氧基二硅氧烷溶液;其中,所述正硅酸乙酯、所述无水乙醇和所述去离子水的重量比为1:(0.2~0.4):(0.1~0.2);所述第一催化剂的浓度为1~5mol/L;所述第一催化剂包括盐酸、硫酸或磷酸中的至少一种;

向所述多聚乙氧基二硅氧烷溶液中加入无水乙醇、去离子水、第一改性乙醇和六甲基二硅氧烷,反应获得凝胶;该步骤中,所述多聚乙氧基二硅氧烷溶液、所述无水乙醇、所述去离子水、所述第一改性乙醇和所述六甲基二硅氧烷的体积比为1:(0.2~0.4):(0.1~0.2):0.05:(0.5~1);所述第一改性乙醇中氨水的浓度为1~5mol/L;

将所述凝胶烘干处理后,加入第二催化剂,搅拌,再次烘干,获得纳米二氧化硅气凝胶;该步骤包括:将所述凝胶在70~90℃的条件下烘干1~4h,获得中间产物,将中间产物和第二催化剂混合,在75~95℃的条件下烘干50~80min,再在常压下、130~160℃的条件下干燥50~80min,获得纳米二氧化硅气凝胶;其中,所述第二催化剂的成分包括第二改性乙醇和六甲基二硅氧烷;所述第二催化剂中第二改性乙醇、六甲基二硅氧烷以及所述多聚乙氧基二硅氧烷的体积比为(0.6~0.9):(0.6~0.9):1;所述第二改性乙醇为添加有盐酸的乙醇溶液,其中,所述盐酸的浓度为1~5mol/L;

将所述二氧化硅气凝胶和相变材料混合,在真空、60~80kPa下进行加热,获得二氧化硅气凝胶相变复合材料;该步骤包括:将所述二氧化硅气凝胶和相变材料混合,放置在真空干燥箱内,将所述真空干燥箱抽真空1~4h,在60~80kPa的条件下,用高于相变芯材的相变温度加热1~4h,冷却至室温,获得二氧化硅气凝胶相变复合材料;所述相变材料包括多元醇类或脂肪酸类中的至少一种;

其中,所述第一改性乙醇为添加有氨水的乙醇溶液。

2. 如权利要求1所述的二氧化硅气凝胶相变复合材料的制备方法,其特征在于,所述多元醇类包括乙二醇、新戊二醇、三羟甲基乙烷或季戊四醇的至少一种;

所述脂肪酸类包括正癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸或硬脂酸中的至少一种。

二氧化硅气凝胶相变复合材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及纳米复合材料技术领域,具体涉及一种二氧化硅气凝胶相变复合材料的制备方法。

背景技术

[0002] 能源短缺和环境污染问题在当今社会日益突出。提高效率的一种实用且具有成本效益的方法是使用潜热储存材料或相变材料(PCM)来储存能量。目前的储能方式中,潜热蓄热具有蓄热密度高、温度波动小、公用系统易于控制等优点,是最有效、最有用的方法。但是潜热蓄热常用固液相变材料,使用过程中出现的泄漏问题限制了其使用。

[0003] 二氧化硅气凝胶作为一种轻质多孔的无机非金属材料,是由二氧化硅粒子构建而成,具有三维纳米网络结构,孔隙率在80%-99.8%,孔隙尺寸在10-100nm,是一种很好的介孔材料。使用气凝胶作为介孔材料,将相变材料吸附进介孔内,通过毛细管力、表面张力、氢键相互作用以及多孔基质与限制在纳米孔中的相变材料之间的其他相互作用来防止相变过程中的相变过程中的泄漏问题,其连续的多孔支撑结构还有利于抑制过冷现象。现有制备二氧化硅气凝胶的方法制备时间长、制备方法复杂,无法满足生产需求。

发明内容

[0004] 本发明的主要目的是提出一种二氧化硅气凝胶相变复合材料的制备方法,旨在提供一种制备时间短、制备方法简单、性能优异、方便工业化生产的二氧化硅气凝胶相变复合材料的制备方法。

[0005] 为实现上述目的,本发明提出的一种二氧化硅气凝胶相变复合材料的制备方法,包括以下步骤:

[0006] 将正硅酸乙酯、无水乙醇和去离子水混合,再加入第一催化剂,获得多聚乙氧基二硅氧烷溶液;

[0007] 向所述多聚乙氧基二硅氧烷溶液中加入无水乙醇、去离子水、第一改性乙醇和六甲基二硅氧烷,反应获得凝胶;

[0008] 将所述凝胶烘干处理后,加入第二催化剂,搅拌,再次烘干,获得纳米二氧化硅气凝胶;

[0009] 将所述二氧化硅气凝胶和相变材料混合,在真空、60~80kPa下进行加热,获得二氧化硅气凝胶相变复合材料;

[0010] 其中,所述第一改性乙醇为添加有氨水的乙醇溶液。

[0011] 可选地,将正硅酸乙酯、无水乙醇和去离子水混合,再加入第一催化剂,获得多聚乙氧基二硅氧烷溶液的步骤包括:将硅酸乙酯、无水乙醇和去离子水混合,搅拌均匀,再加入第一催化剂,在50~80℃下加热20~40min,获得多聚乙氧基二硅氧烷溶液。

[0012] 可选地,将正硅酸乙酯、无水乙醇和去离子水混合,再加入第一催化剂,获得多聚乙氧基二硅氧烷溶液的步骤中,

[0013] 所述正硅酸乙酯、所述无水乙醇和所述去离子水的重量比为1:(0.2~0.4):(0.1~0.2);和/或,

[0014] 所述第一催化剂的浓度为1~5mol/L;和/或,

[0015] 所述第一催化剂包括盐酸、硫酸和磷酸中的至少一种。

[0016] 可选地,向所述多聚乙氧基二硅氧烷溶液中加入无水乙醇、去离子水、第一改性乙醇和六甲基二硅氧烷,反应获得凝胶的步骤中,

[0017] 所述多聚乙氧基二硅氧烷溶液、所述无水乙醇、所述去离子水、所述第一改性乙醇和所述六甲基二硅氧烷的体积比为1:(0.2~0.4):(0.1~0.2):0.05:(0.5~1);和/或,

[0018] 所述第一改性乙醇中氨水的浓度为1~5mol/L。

[0019] 可选地,将所述凝胶烘干处理后,加入第二催化剂,搅拌,再次烘干,获得纳米二氧化硅气凝胶的步骤包括:将所述凝胶在70~90℃的条件下烘干1~4h,获得中间产物,将中间产物和第二催化剂混合,在75~95℃的条件下烘干50~80min,再在常压下、130~160℃的条件下干燥50~80min,获得纳米二氧化硅气凝胶。

[0020] 可选地,将所述凝胶烘干处理后,加入第二催化剂,搅拌,再次烘干,获得纳米二氧化硅气凝胶的步骤中,

[0021] 所述第二催化剂的成分包括第二改性乙醇和六甲基二硅氧烷。

[0022] 可选地,所述第二催化剂中第二改性乙醇、六甲基二硅氧烷以及所述多聚乙氧基二硅氧烷的体积比为(0.6~0.9):(0.6~0.9):1;和/或,

[0023] 所述第二改性乙醇为添加有盐酸的乙醇溶液,其中,所述盐酸的浓度为1~5mol/L。

[0024] 可选地,将所述二氧化硅气凝胶和相变材料混合,在真空、60~80kPa下进行加热,获得二氧化硅气凝胶相变复合材料的步骤包括:将所述二氧化硅气凝胶和相变材料混合,放置在真空干燥箱内,将所述真空干燥箱抽真空1~4h,在60~80kPa的条件下,用高于相变芯材的相变温度加热1~4h,冷却至室温,获得二氧化硅气凝胶相变复合材料。

[0025] 可选地,所述相变材料包括多元醇类、脂肪酸类或石蜡类的至少一种。

[0026] 可选地,所述多元醇包括乙二醇、新戊二醇、三羟甲基乙烷或季戊四醇的至少一种;和/或,

[0027] 所述脂肪酸类包括正癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸或硬脂酸中的至少一种。

[0028] 本发明的技术方案中,将正硅酸乙酯、无水乙醇和去离子水混合,通过加入第一催化剂,加快反应速率,使得反应更加充分,从而获得多聚乙氧基二硅氧烷溶液,其中,正硅酸乙酯在为硅源的提供,其毒性相较于其他硅源物质较小,且价格相对较低;制备的多聚乙氧基二硅氧烷溶液作为凝胶源的提供,再向多聚乙氧基二硅氧烷溶液中添加无水乙醇、去离子水、第一改性乙醇和六甲基二硅氧烷获得凝胶液,六甲基二硅氧烷作为表面改性剂,能够制备出性能好(成块性、透明性和低密度)的凝胶;其中加入无水乙醇的目的是作为溶剂,使得多聚乙氧基二硅氧烷溶液和六甲基二硅氧烷能够充分接触,制备出性能更加好的凝胶;凝胶干燥处理之后即可获得二氧化硅气凝胶相变复合材料;现将所述凝胶进行烘干处理,除去凝胶内的水分,然后在加入第二催化剂,第二催化剂的目的是为了加快凝胶的反应速率,通过搅拌使得凝胶与第二催化剂充分接触,然后再次进行烘干,即可获得二氧化硅气凝胶;将二氧化硅气凝胶与相变材料混合,在真空和压力的条件下进行加热,最终获得二氧化

硅气凝胶相变复合材料;在制备过程中二氧化硅气凝胶的孔径率增大,以其为载体加入相变材料,实现相变材料的密封;采用本发明提供的制备方法,方法步骤简单,制备时间短,制备效率高,且制备出来的二氧化硅气凝胶相变复合材料性能优异。

附图说明

[0029] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图示出的结构获得其他的附图。

[0030] 图1为本发明提供的二氧化硅气凝胶相变复合材料的制备方法的一实施例的流程示意图;

[0031] 图2为实施例1制备的二氧化硅气凝胶相变复合材料的SEM图。

[0032] 本发明目的的实现、功能特点及优点将结合实施例,参照附图做进一步说明。

具体实施方式

[0033] 为使本发明实施例的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述。实施例中未注明具体条件者,按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市售购买获得的常规产品。另外,全文中出现的“和/或”的含义,包括三个并列的方案,以“A和/或B”为例,包括A方案、或B方案、或A和B同时满足的方案。此外,各个实施例之间的技术方案可以相互结合,但是必须是以本领域普通技术人员能够实现为基础,当技术方案的结合出现相互矛盾或无法实现时应当认为这种技术方案的结合不存在,也不在本发明要求的保护范围之内。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有作出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0034] 能源短缺和环境污染问题在当今社会日益突出。提高效率的一种实用且具有成本效益的方法是使用潜热储存材料或相变材料(PCM)来储存能量。目前的储能方式中,潜热蓄热具有蓄热密度高、温度波动小、公用系统易于控制等优点,是最有效、最有用的方法。潜热蓄热常用固液相变材料,使用过程中出现的泄漏问题限制了其使用。

[0035] 二氧化硅气凝胶作为一种轻质多孔的无机非金属材料,是由二氧化硅粒子构建而成,具有三维纳米网络结构,孔隙率在80%-99.8%,孔隙尺寸在10-100nm,是一种很好的介孔材料。使用气凝胶作为介孔材料,将相变材料吸附进介孔内,通过毛细管力、表面张力、氢键相互作用以及多孔基质与限制在纳米孔中的相变材料之间的其他相互作用来防止相变过程中的相变过程中的泄漏问题,其连续的多孔支撑结构还有利于抑制过冷现象。现有制备二氧化硅气凝胶的方法制备时间长、制备方法复杂,无法满足生产需求。

[0036] 鉴于此,本发明提供一种二氧化硅气凝胶相变复合材料的制备方法,通过该方法制备的出的二氧化硅气凝胶相变复合材料性能优异,制备速度提升,整体制备时间缩短,方便工业化生产。结合图1所述的二氧化硅气凝胶相变复合材料的制备方法的一实施例的流程示意图,所述二氧化硅气凝胶相变复合材料的制备方法包括以下步骤:

[0037] 步骤S10、将正硅酸乙酯、无水乙醇和去离子水混合,再加入第一催化剂,获得多聚

乙氧基二硅氧烷溶液；

[0038] 在本实施例中，正硅酸乙酯为无色透明液体，微溶于水和苯，易溶于乙醇和乙醚等物质，且正硅酸乙酯毒性较小，价格便宜，因此，选优正硅酸乙酯作为硅源，选用无水乙醇作为分散剂；其中，去离子水是指除去水中呈离子形式杂质后的纯净水；使用去离子水的目的是为了水中呈离子状态的杂质在制备反应过程中吸附原材料导致团聚形成大颗粒的杂质，保证制备的二氧化硅气凝胶相变符合材料的晶粒更细。

[0039] 进一步地，所述正硅酸乙酯、所述无水乙醇和所述去离子水的重量比为1:(0.2~0.4):(0.1~0.2)；在上述比例范围内进行混合溶解能够保证正硅酸乙酯完全溶解，充分利用原材料，且能够在较短的时间内快速充分溶解，从而提高制备效率。

[0040] 此外，为了加快反应速率，在制备过程中还添加了第一催化剂，第一催化剂选择酸性催化剂，为反应提供酸性环境，需要说明的是，正硅酸乙酯在酸性条件下反应，能够稳定活性大的硅烷醇基团，从而提高制备的多聚乙氧基二硅氧烷溶液存储稳定性；此外，第一催化剂的种类不仅仅会影响凝胶液的形成时间，而且还会影响后续步骤中制备的纳米二氧化硅气凝胶的外观结构和光学性质；因此，在本实施例中，第一催化剂可以是设置为盐酸，可以设置为硫酸，可以设置为磷酸，还可以设置为盐酸、硫酸和磷酸的混合液。

[0041] 进一步地，第一催化剂的浓度也会对凝胶的时间造成影响，经过发明人反复研究测试得出，第一催化剂的浓度为1~5mol/L时，凝胶的胶凝时间最为合适；此外需要说明的是，第一催化剂可以一次性全部加入，也可以分多次添加，在本实施例中优选为多次添加，且在添加的过程中，一边添加第一催化剂，一边进行搅拌，使得反应原材料成分接触，充分反应，提高制备效率。

[0042] 进一步地，加热温度和加热时间也会影响制备多聚乙氧基二硅氧烷溶液的时间，在本实施例中，在进行步骤S10时，具体包括：将硅酸乙酯、无水乙醇和去离子水混合，搅拌均匀，再加入第一催化剂，在50~80℃下加热20~40min，获得多聚乙氧基二硅氧烷溶液。通过控制温度在50~80℃下，加热时间在20~40min之间，从而为反应提供友好的反应环境，加快反应速率，并使反应充分进行。

[0043] 步骤S20、向所述多聚乙氧基二硅氧烷溶液中加入无水乙醇、去离子水、第一改性乙醇和六甲基二硅氧烷，反应获得凝胶；

[0044] 需要说明的是，第一改性乙醇指的是乙醇中添加有氨水，同时，第一改性乙醇中氨水的浓度为1~5mol/L，在本实施例中，第一改性乙醇作为弱碱性催化剂，将入第一改性乙醇的目的是为凝胶过程提供若碱性环境，在使得制备的凝胶中有较大的孔和高度交联结构允许其抵抗干燥应力，此外，在弱碱性环境下还能够获得高度透明的单块凝胶。

[0045] 进一步地，在本实施中，六甲基二硅氧烷作为表面改性剂，进行表面修饰，将骨架上的-OH基团通过化学反应置换成非极性且疏水的-CH₃基团，其目的是为了后续方便后续步骤中的烘干处理，使得水分能够快速蒸发，从而降低烘干时间，降低整体制备时间，提高制备效率。

[0046] 其中，无水乙醇和去离子水作为分散剂，使得多聚乙氧基二硅氧烷溶液分散在无乙醇和去离子水中，选择去离子水的目的是为了水中游离的-OH离子杂质等对反应造成影响。

[0047] 需要说明的是，聚乙氧基二硅氧烷溶液、无水乙醇、去离子水、第一改性乙醇和六

甲基二硅氧烷的体积也会对反应造成影响,具体地在本实施例中,多聚乙氧基二硅氧烷溶液、无水乙醇、去离子水、第一改性乙醇和六甲基二硅氧烷的体积比为1:(0.2~0.4):(0.1~0.2):0.05:(0.5~1)。

[0048] 步骤S30、将所述凝胶烘干处理后,加入第二催化剂,搅拌,再次烘干,获得纳米二氧化硅气凝胶;

[0049] 在步骤S30中,将凝胶烘干处理,制备呈二氧化硅气凝胶,需要说明的是凝胶的烘干过程分为三个阶段进行,在初期干燥阶段中,凝胶内的水分蒸发,但是蒸发速率是保持不变的,凝胶的部分收缩和变形发生在此阶段,随着液体的增发凝胶的骨架表面会暴露出来,获得第一状态的凝胶(即中间产物),此时,进入第一降速阶段,再向中间状态的凝胶内添加第二催化剂,使得第一状态的凝胶处于弱酸性环境,其目的是为了获得单块、半透明、收缩的第二状态的凝胶,随后进入第二降速阶段,凝胶内的水分达到临界含水量,蒸发速度减慢,经过第二降速阶段处理后,即可获得纳米二氧化硅气凝胶。

[0050] 此外,需要说明的是,第二催化剂的成分包括第二改性乙醇和六甲基二硅氧烷;其中,在第二催化剂中第二改性乙醇、六甲基二硅氧烷以及聚乙氧基二硅氧烷的体积比为(0.6~0.9):(0.6~0.9):1;第二改性乙醇为添加有盐酸的乙醇溶液,且盐酸的浓度为1~5mol/L;所述六甲基二硅氧烷作为表面改性剂,进行表面修饰,将骨架上的-OH基团通过化学反应置换成非极性且疏水的-CH₃基团,加快烘干速率,盐酸是为烘干提供弱酸性环境。

[0051] 在进行步骤S30时,具体可以通过以下步骤进行操作:将所述凝胶在70~90℃的条件下烘干1~4h,获得中间产物,将中间产物和第二催化剂混合,在75~95℃的条件下烘干50~80min,再在常压下、130~160℃的条件下干燥50~80min,获得纳米二氧化硅气凝胶。需要说明的是,在70~90℃的条件下烘干1~4h为初期干燥阶段,在75~95℃的条件下烘干50~80min为第一降速阶段,在常压下、130~160℃的条件下干燥50~80min为第二降速阶段。

[0052] 步骤S40、将所述二氧化硅气凝胶和相变材料混合,在真空、60~80kPa下进行加热,获得二氧化硅气凝胶相变复合材料;

[0053] 在进行步骤S40时,具体可以通过以下步骤进行操作:将所述二氧化硅气凝胶和相变材料混合,放置在真空干燥箱内,将所述真空干燥箱抽真空1~4h,在60~80kPa的条件下,用高于相变芯材的相变温度加热1~4h,冷却至室温,获得二氧化硅气凝胶相变复合材料;其中,二氧化硅气凝胶和相变材料的质量比为1:(1~10)。

[0054] 进一步地,在本实施例中,相变材料的具体类型不做限定,可以是多元醇类,可以是脂肪酸类,可以是石蜡类,还可以是多元醇类、脂肪酸类和石蜡类的混合物。

[0055] 更进一步地,在本实施例中,多元醇类物质的种类也不做限定,可以乙二醇,可以是新戊二醇,可以是三羟甲基乙烷,可以是季戊四醇,还可以是上述化合物的混合物,具体选择情况可以根据使用环境以及制备工艺要求进行选择。

[0056] 同时,脂肪酸类物质的种类不做限定,可以是正癸酸,可以是月桂酸,可以是肉豆蔻酸,可以是棕榈酸,可以是硬脂酸,还可以是上述化合物的混合物,具体选择情况可以根据使用环境以及制备工艺要求进行选择。

[0057] 本发明的技术方案中,将正硅酸乙酯、无水乙醇和去离子水混合,通过加入第一催化剂,加快反应速率,使得反应更加充分,从而获得多聚乙氧基二硅氧烷溶液,其中,正硅酸

乙酯在为硅源的提供,其毒性相较于其他硅源物质较小,且价格相对较低;制备的多聚乙氧基二硅氧烷溶液作为凝胶源的提供,再向多聚乙氧基二硅氧烷溶液中添加无水乙醇、去离子水、第一改性乙醇和六甲基二硅氧烷获得凝胶液,六甲基二硅氧烷作为表面改性剂,能够制备出性能好(成块性、透明性和低密度)的凝胶;其中加入无水乙醇的目的是作为溶剂,使得多聚乙氧基二硅氧烷溶液和六甲基二硅氧烷能够充分接触,制备出性能更加好的凝胶;凝胶干燥处理之后即可获得二氧化硅气凝胶相变复合材料;现将所述凝胶进行烘干处理,除去凝胶内的水分,然后在加入第二催化剂,第二催化剂的目的是为了加快凝胶的反应速率,通过搅拌使得凝胶与第二催化剂充分接触,然后再次进行烘干,即可获得二氧化硅气凝胶;将二氧化硅气凝胶与相变材料混合,在真空和压力的条件下进行加热,最终获得二氧化硅气凝胶相变复合材料;在制备过程中二氧化硅气凝胶的孔径率增大,以其为载体加入相变材料,实现相变材料的密封;采用本发明提供的制备方法,方法步骤简单,制备时间短,制备效率高,且制备出来的二氧化硅气凝胶相变复合材料性能优异。

[0058] 以下结合具体实施例和附图对本发明的技术方案作进一步详细说明,应当理解,以下实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

[0059] 实施例1

[0060] (1)将10g正硅酸乙酯、3.5g无水乙醇和1.5g去离子水混合,搅拌均匀后再加入5 μ l的盐酸(盐酸的浓度为2mol/L),在60 $^{\circ}$ C下加热30min,获得多聚乙氧基二硅氧烷溶液。

[0061] (2)取10ml的多聚乙氧基二硅氧烷溶液,向10ml的多聚乙氧基二硅氧烷溶液中加入3ml的无水乙醇和1.5ml的去离子水搅拌均匀后,再加入0.5ml的第一改性乙醇(第一改性乙醇内氨水的浓度为2mol/L)和7ml的六甲基二硅氧烷,搅拌均匀,充分反应后获得凝胶。

[0062] (3)取步骤(2)制备的凝胶放置在烘干箱内,在75 $^{\circ}$ C的条件下烘干处理2h,将其放入烧杯内,再加入16ml的第二催化剂(第二催化剂内包含8ml的六甲基二硅氧烷和8ml的第二改性乙醇,第二改性乙醇中盐酸的浓度为1mol/L),搅拌均匀,烧杯放置在烘干箱内,90 $^{\circ}$ C的条件下,加热60min获得改性凝胶,再将改性凝胶在环境压力下60 $^{\circ}$ C-90 $^{\circ}$ C-120 $^{\circ}$ C-150 $^{\circ}$ C程序升温干燥1h,获得纳米二氧化硅气凝胶;

[0063] (4)取步骤(3)中的纳米二氧化硅气凝胶0.5g放入烧杯中,再添加4.5g的聚乙二醇4000,将烧杯放入真空箱内,抽真空1h,在环境压力60kPa、80 $^{\circ}$ C的条件下加热1h,冷却至室温(室温为23.5 $^{\circ}$ C)后除去多余的PCM,获得二氧化硅气凝胶相变复合材料。

[0064] 实施例2

[0065] (1)将10g正硅酸乙酯、3.5g无水乙醇和1.5g去离子水混合,搅拌均匀后再加入5 μ l的盐酸(盐酸的浓度为2mol/L),在60 $^{\circ}$ C下加热30min,获得多聚乙氧基二硅氧烷溶液。

[0066] (2)取10ml的多聚乙氧基二硅氧烷溶液,向10ml的多聚乙氧基二硅氧烷溶液中加入3ml的无水乙醇和1.5ml的去离子水搅拌均匀后,再加入0.5ml的第一改性乙醇(第一改性乙醇内氨水的浓度为2mol/L)和7ml的六甲基二硅氧烷,搅拌均匀,充分反应后获得凝胶。

[0067] (3)取步骤(2)制备的凝胶放置在烘干箱内,在75 $^{\circ}$ C的条件下烘干处理2h,将其放入烧杯内,再加入16ml的第二催化剂(第二催化剂内包含8ml的六甲基二硅氧烷和8ml的第二改性乙醇,第二改性乙醇中盐酸的浓度为1mol/L),搅拌均匀,烧杯放置在烘干箱内,90 $^{\circ}$ C的条件下,加热60min获得改性凝胶,再将改性凝胶在环境压力下60 $^{\circ}$ C-90 $^{\circ}$ C-120 $^{\circ}$ C-150 $^{\circ}$ C程序升温干燥1h,获得纳米二氧化硅气凝胶;

[0068] (4) 取步骤(3)中的纳米二氧化硅气凝胶0.5g放入烧杯中,再添加4.5g的棕榈酸,将烧杯放入真空箱内,抽真空1h,在环境压力60kPa、80℃的条件下加热4h,冷却至室温(室温为23.5℃)后除去多余的PCM,获得二氧化硅气凝胶相变复合材料。

[0069] 实施例3

[0070] (1) 将9.8g正硅酸乙酯、3.6g无水乙醇和1.6g去离子水混合,搅拌均匀后再加入5 μ l的盐酸(盐酸的浓度为2mol/L),在60℃下加热30min,获得多聚乙氧基二硅氧烷溶液。

[0071] (2) 取10ml的多聚乙氧基二硅氧烷溶液,向10ml的多聚乙氧基二硅氧烷溶液中加入3ml的无水乙醇和1.3ml的去离子水搅拌均匀后,再加入0.5ml的第一改性乙醇(第一改性乙醇内氨水的浓度为2mol/L)和7ml的六甲基二硅氧烷,搅拌均匀,充分反应后获得凝胶。

[0072] (3) 取步骤(2)制备的凝胶放置在烘干箱内,在75℃的条件下烘干处理2h,取出将其放入烧杯内,再加入16ml的第二催化剂(第二催化剂内包含8ml的六甲基二硅氧烷和8ml的第二改性乙醇,第二改性乙醇中盐酸的浓度为1mol/L),搅拌均匀,烧杯放置在烘干箱内,80℃的条件下,加热60min获得改性凝胶,在将改性凝胶在环境压力下60℃-90℃-120℃-150℃程序升温干燥1h,获得纳米二氧化硅气凝胶;

[0073] (4) 取步骤(3)中的纳米二氧化硅气凝胶0.5g放入烧杯中,再添加4.5g的聚乙二醇4000,将烧杯放入真空箱内,抽真空1h,在环境压力60kPa、85℃的条件下加热1h,冷却至室温(室温为23.5℃)后除去多余的PCM,获得二氧化硅气凝胶相变复合材料。

[0074] 实施例4

[0075] (1) 将10g正硅酸乙酯、2g无水乙醇和1g去离子水混合,搅拌均匀后再加入5 μ l的盐酸(盐酸的浓度为1mol/L),在60℃下加热30min,获得多聚乙氧基二硅氧烷溶液。

[0076] (2) 取10ml的多聚乙氧基二硅氧烷溶液,向10ml的多聚乙氧基二硅氧烷溶液中加入2ml的无水乙醇和1ml的去离子水搅拌均匀后,再加入0.5ml的第一改性乙醇(第一改性乙醇内氨水的浓度为1mol/L)和5ml的六甲基二硅氧烷,搅拌均匀,充分反应后获得凝胶。

[0077] (3) 取步骤(2)制备的凝胶放置在烘干箱内,在70℃的条件下烘干处理4h,将其放入烧杯内,再加入12ml的第二催化剂(第二催化剂内包含6ml的六甲基二硅氧烷和6ml的第二改性乙醇,第二改性乙醇中盐酸的浓度为5mol/L),搅拌均匀,烧杯放置在烘干箱内,75℃的条件下,加热80min获得改性凝胶,再将改性凝胶在环境压力下60℃-90℃-120℃-150℃程序升温干燥2h,获得纳米二氧化硅气凝胶;

[0078] (4) 取步骤(3)中的纳米二氧化硅气凝胶0.5g放入烧杯中,再添加4.5g的聚乙二醇4000,将烧杯放入真空箱内,抽真空2h,在环境压力60kPa、80℃的条件下加热4h,冷却至室温(室温为23.5℃)后除去多余的PCM,获得二氧化硅气凝胶相变复合材料。

[0079] 实施例5

[0080] (1) 将10g正硅酸乙酯、3g无水乙醇和1.5g去离子水混合,搅拌均匀后再加入5 μ l的盐酸(盐酸的浓度为2.5mol/L),在75℃下加热30min,获得多聚乙氧基二硅氧烷溶液。

[0081] (2) 取10ml的多聚乙氧基二硅氧烷溶液,向10ml的多聚乙氧基二硅氧烷溶液中加入3ml的无水乙醇和1.5ml的去离子水搅拌均匀后,再加入0.5ml的第一改性乙醇(第一改性乙醇内氨水的浓度为2mol/L)和7.5ml的六甲基二硅氧烷,搅拌均匀,充分反应后获得凝胶。

[0082] (3) 取步骤(2)制备的凝胶放置在烘干箱内,在80℃的条件下烘干处理3h,将其放入烧杯内,再加入18ml的第二催化剂(第二催化剂内包含9ml的六甲基二硅氧烷和9ml的第

二改性乙醇,第二改性乙醇中盐酸的浓度为1mol/L),搅拌均匀,烧杯放置在烘干箱内,80℃的条件下,加热70min获得改性凝胶,再将改性凝胶在环境压力下60℃-90℃-120℃-150℃程序升温干燥1h,获得纳米二氧化硅气凝胶;

[0083] (4)取步骤(3)中的纳米二氧化硅气凝胶0.5g放入烧杯中,再添加3g的三羟甲基乙烷,将烧杯放入真空箱内,抽真空2.5h,在环境压力70kPa、80℃的条件下加热2.5h,冷却至室温(室温为23.5℃)后除去多余的PCM,获得二氧化硅气凝胶相变复合材料。

[0084] 实施例6

[0085] (1)将10g正硅酸乙酯、4g无水乙醇和2g去离子水混合,搅拌均匀后再加入6 μ l的盐酸(盐酸的浓度为5mol/L),在80℃下加热40min,获得多聚乙氧基二硅氧烷溶液。

[0086] (2)取10ml的多聚乙氧基二硅氧烷溶液,向10ml的多聚乙氧基二硅氧烷溶液中加入4ml的无水乙醇和2ml的去离子水搅拌均匀后,再加入0.5ml的第一改性乙醇(第一改性乙醇内氨水的浓度为5mol/L)和10ml的六甲基二硅氧烷,搅拌均匀,充分反应后获得凝胶。

[0087] (3)取步骤(2)制备的凝胶放置在烘干箱内,在90℃的条件下烘干处理1h,将其放入烧杯内,再加入16ml的第二催化剂(第二催化剂内包含8ml的六甲基二硅氧烷和8ml的第二改性乙醇,第二改性乙醇中盐酸的浓度为1mol/L),搅拌均匀,烧杯放置在烘干箱内,95℃的条件下,加热50min获得改性凝胶,再将改性凝胶在环境压力下60℃-90℃-120℃-150℃程序升温干燥1h,获得纳米二氧化硅气凝胶;

[0088] (4)取步骤(3)中的纳米二氧化硅气凝胶0.5g放入烧杯中,再添加3g的新戊二醇,将烧杯放入真空箱内,抽真空4h,在环境压力80kPa、80℃的条件下加热1h,冷却至室温(室温为23.5℃)后除去多余的PCM,获得二氧化硅气凝胶相变复合材料。

[0089] 实施例7

[0090] (1)将10g正硅酸乙酯、3.5g无水乙醇和1.5g去离子水混合,搅拌均匀后再加入5 μ l的盐酸(盐酸的浓度为2mol/L),在60℃下加热30min,获得多聚乙氧基二硅氧烷溶液。

[0091] (2)取10ml的多聚乙氧基二硅氧烷溶液,向10ml的多聚乙氧基二硅氧烷溶液中加入3ml的无水乙醇和1.5ml的去离子水搅拌均匀后,再加入0.5ml的第一改性乙醇(第一改性乙醇内氨水的浓度为2mol/L)和7ml的六甲基二硅氧烷,搅拌均匀,充分反应后获得凝胶。

[0092] (3)取步骤(2)制备的凝胶放置在烘干箱内,在75℃的条件下烘干处理2h,将其放入烧杯内,再加入16ml的第二催化剂(第二催化剂内包含8ml的六甲基二硅氧烷和8ml的第二改性乙醇,第二改性乙醇中盐酸的浓度为3mol/L),搅拌均匀,烧杯放置在烘干箱内,90℃的条件下,加热60min获得改性凝胶,再将改性凝胶在环境压力下60℃-90℃-120℃-150℃程序升温干燥1h,获得纳米二氧化硅气凝胶;

[0093] (4)取步骤(3)中的纳米二氧化硅气凝胶0.5g放入烧杯中,再添加3g的三羟甲基乙烷,将烧杯放入真空箱内,抽真空1h,在环境压力60kPa、80℃的条件下加热1h,冷却至室温(室温为23.5℃)后除去多余的PCM,获得二氧化硅气凝胶相变复合材料。

[0094] 实施例8

[0095] (1)将10g正硅酸乙酯、3.5g无水乙醇和1.5g去离子水混合,搅拌均匀后再加入5 μ l的盐酸(盐酸的浓度为2mol/L),在60℃下加热30min,获得多聚乙氧基二硅氧烷溶液。

[0096] (2)取10ml的多聚乙氧基二硅氧烷溶液,向10ml的多聚乙氧基二硅氧烷溶液中加入3ml的无水乙醇和1.5ml的去离子水搅拌均匀后,再加入0.5ml的第一改性乙醇(第一改性

乙醇内氨水的浓度为2mol/L)和7ml的六甲基二硅氧烷,搅拌均匀,充分反应后获得凝胶。

[0097] (3)取步骤(2)制备的凝胶放置在烘干箱内,在75℃的条件下烘干处理2h,将其放入烧杯内,再加入14ml的第二催化剂(第二催化剂内包含7ml的六甲基二硅氧烷和7ml的第二改性乙醇,第二改性乙醇中盐酸的浓度为2.5mol/L),搅拌均匀,烧杯放置在烘干箱内,90℃的条件下,加热60min获得改性凝胶,再将改性凝胶在环境压力下60℃-90℃-120℃-150℃程序升温干燥1h,获得纳米二氧化硅气凝胶;

[0098] (4)取步骤(3)中的纳米二氧化硅气凝胶0.5g放入烧杯中,再添加3g的季戊四醇,将烧杯放入真空箱内,抽真空1h,在环境压力60kPa、80℃的条件下加热1h,冷却至室温(室温为23.5℃)后除去多余的PCM,获得二氧化硅气凝胶相变复合材料。

[0099] 实施例9

[0100] (1)将10g正硅酸乙酯、3.5g无水乙醇和1.5g去离子水混合,搅拌均匀后再加入5 μ l的盐酸(盐酸的浓度为2mol/L),在60℃下加热30min,获得多聚乙氧基二硅氧烷溶液。

[0101] (2)取10ml的多聚乙氧基二硅氧烷溶液,向10ml的多聚乙氧基二硅氧烷溶液中加入3ml的无水乙醇和1.5ml的去离子水搅拌均匀后,再加入0.5ml的第一改性乙醇(第一改性乙醇内氨水的浓度为2mol/L)和7ml的六甲基二硅氧烷,搅拌均匀,充分反应后获得凝胶。

[0102] (3)取步骤(2)制备的凝胶放置在烘干箱内,在75℃的条件下烘干处理2h,将其放入烧杯内,再加入16ml的第二催化剂(第二催化剂内包含8ml的六甲基二硅氧烷和8ml的第二改性乙醇,第二改性乙醇中盐酸的浓度为2.5mol/L),搅拌均匀,烧杯放置在烘干箱内,90℃的条件下,加热60min获得改性凝胶,再将改性凝胶在环境压力下60℃-90℃-120℃-150℃程序升温干燥1h,获得纳米二氧化硅气凝胶;

[0103] (4)取步骤(3)中的纳米二氧化硅气凝胶0.5g放入烧杯中,再添加正癸酸和月桂酸共4.5g,将烧杯放入真空箱内,抽真空1h,在环境压力60kPa、80℃的条件下加热1h,冷却至室温(室温为23.5℃)后除去多余的PCM,获得二氧化硅气凝胶相变复合材料。

[0104] 实施例10

[0105] (1)将10g正硅酸乙酯、3.5g无水乙醇和1.5g去离子水混合,搅拌均匀后再加入5 μ l的盐酸(盐酸的浓度为2mol/L),在60℃下加热30min,获得多聚乙氧基二硅氧烷溶液。

[0106] (2)取10ml的多聚乙氧基二硅氧烷溶液,向10ml的多聚乙氧基二硅氧烷溶液中加入3ml的无水乙醇和1.5ml的去离子水搅拌均匀后,再加入0.5ml的第一改性乙醇(第一改性乙醇内氨水的浓度为2mol/L)和7ml的六甲基二硅氧烷,搅拌均匀,充分反应后获得凝胶。

[0107] (3)取步骤(2)制备的凝胶放置在烘干箱内,在75℃的条件下烘干处理2h,将其放入烧杯内,再加入12ml的第二催化剂(第二催化剂内包含6ml的六甲基二硅氧烷和6ml的第二改性乙醇,第二改性乙醇中盐酸的浓度为4mol/L),搅拌均匀,烧杯放置在烘干箱内,90℃的条件下,加热60min获得改性凝胶,再将改性凝胶在环境压力下60℃-90℃-120℃-150℃程序升温干燥1h,获得纳米二氧化硅气凝胶;

[0108] (4)取步骤(3)中的纳米二氧化硅气凝胶0.5g放入烧杯中,再添加肉豆蔻酸、棕榈酸和硬脂酸共3g,将烧杯放入真空箱内,抽真空1h,在环境压力60kPa、80℃的条件下加热1h,冷却至室温(室温为23.5℃)后除去多余的PCM,获得二氧化硅气凝胶相变复合材料。

[0109] 对比例1

[0110] 将3-氨丙基三甲氧基硅烷、对苯二甲醛、0.21mol/L的盐酸溶液和无水乙醇以1:

0.33:20:0.4的摩尔比混合,在室温下搅拌20min均匀混合,将上述溶液密封保存,在40℃保温12h形成凝胶。然后将得到的凝胶除去多余的乙醇/水混合液,浸泡在适量的无水乙醇中,继续在40℃保温24h后,移除残留的化学物质。如此重复2次。然后在升温速度为1℃/min的程序下升温至80℃,常压干燥36h后得到改性二氧化硅气凝胶。

[0111] 对比例2

[0112] 市售的二氧化硅气凝胶相变复合材料。

[0113] 性能测试

[0114] 取实施例1制备的二氧化硅气凝胶相变复合材料进行导热系数、平均相变潜热、熔融起始温度、熔融峰温和密度的性能测试以及制备时间的测试,测试结果如表1所示。

[0115] 表1测试结果

检测项目	测试标准或者方法	检测结果
导热系数	GB/T 32064-2015 HotDisk 2500s	0.2049W/(m·K)
[0116] 平均相变潜热	GB/T 19466.3-2004	145.82J/g
熔融起始温度		53℃
熔融峰温		63℃
密度	GB/T 1463-2005	840kg/m ³
制备时间	计时器	14h

[0117] 由表1和图2可以得出,实施例1制备的二氧化硅气凝胶相变复合材料的导热系数符合GB/T 32064-2015、HotDisk 2500s的规定,平均相变潜热符合GB/T 19466.3-2004的规定,熔融起始温度符合GB/T 19466.3-2004的规定,熔融峰温符合GB/T 19466.3-2004的规定,密度符合GB/T 1463-2005的规定。采用对比例1中的制备方法制备的二氧化硅气凝胶相变复合材料制备时间为72h,实施例1制备的二氧化硅气凝胶相变复合材料制备时间为14h,显然实施例1的制备时间少于对比例1的制备时间,因此采用本发明的制备方法制备二氧化硅气凝胶相变材料制备速度更加快,总体制备时间更加短;对比例2采用市售的二氧化硅气凝胶相变材料,测试其加热后的保温性能和泄露性能,对比发现对比例2中的二氧化硅气凝胶的保温性能不如实施例1的保温性能,将对比例2和实施例1的材料放置在相同温度环境下,放置相同时间后,测试其温度,发现对比例2的温度低于实施例1的温度,显然,对比例2的保温效果比实施例1的差。采用本发明提供的二氧化硅气凝胶相变复合材料的制备方法制备的二氧化硅气凝胶相变复合材料性能优异,制备速度快,总体制备时间缩短。

[0118] 以上仅为本发明的优选实施例,并非因此限制本发明的专利范围,对于本领域的技术人员来说,本发明可以有各种更改和变化。凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包括在本发明的专利保护范围内。

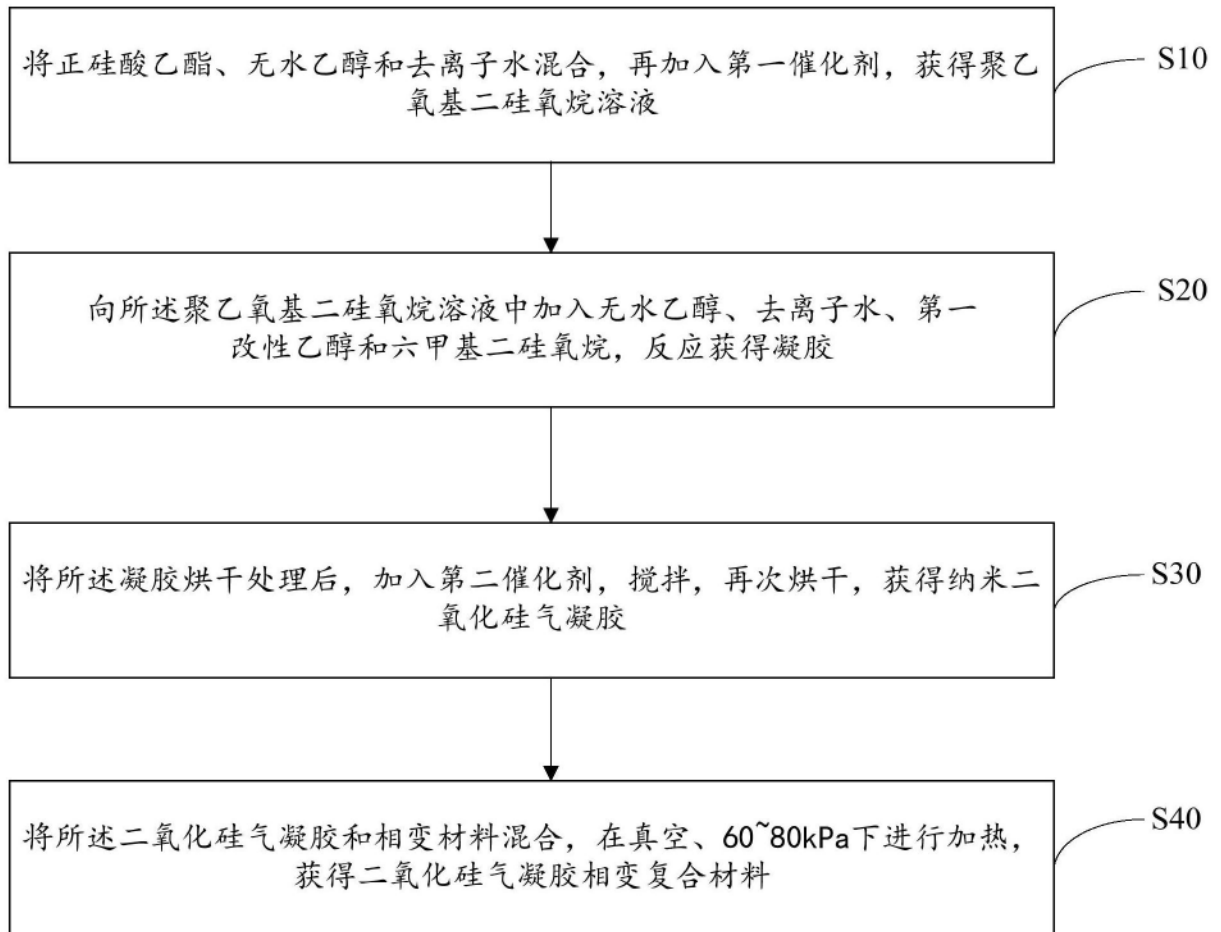


图1

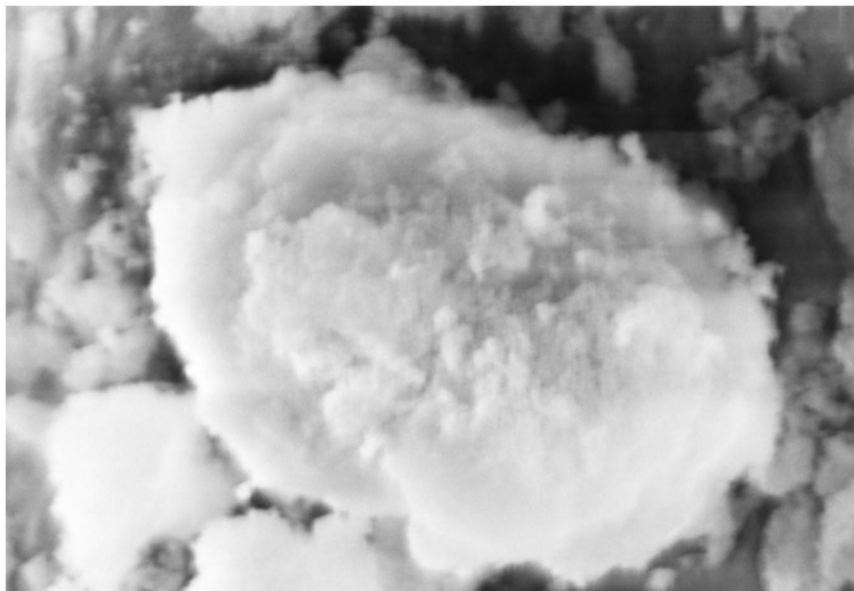


图2