

二氧化硅/氧化铝气凝胶-硅酸铝复合纤维纸的制备及前驱体硅铝比对其耐热性能影响

薛俊东¹ 宋子轩² 张国涛¹ 侯雨^{1,2,3}

(1. 广东金意陶陶瓷集团有限公司, 广东 佛山 528000;

2. 珠海科技学院 应用化学与材料学院, 广东 珠海 519040;

3. 武汉理工大学 材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430070)

摘要: 传统二氧化硅气凝胶脆性极大且耐热性能不足, 严重影响其应用, 本文在二氧化硅组分的基础上, 引入耐热性能更高的氧化铝组分形成二氧化硅/氧化铝气凝胶, 在制备气凝胶的溶胶-凝胶阶段, 再将纤维状硅酸铝制备的纤维纸浸泡其中, 最终获得二氧化硅/氧化铝气凝胶-硅酸铝复合纤维纸。研究前驱体溶液中硅铝比对复合纤维纸的结构及耐热性能的影响, 得出当 $n(\text{Si}) : n(\text{Al})$ 为 1:6 为最佳比例, 二氧化硅/氧化铝气凝胶与硅酸铝纤维复合程度最高, 且 1200℃ 高温烘烤 3h 后, 依然保持结构稳定不坍塌。

关键词: 二氧化硅/氧化铝复合气凝胶; 硅酸铝纤维纸; 硅铝比; 耐热性

随着全球对气凝胶材料研究的不断深入、发展以及完善, 气凝胶作为一种新型的多孔纳米隔热材料也逐渐从军用和高科技方面向民用以及工业化转变。

传统的硅酸铝纤维虽然可以耐受极高的温度, 但是纤维制品却达不到如此性能, 究其原因在于为了使纤维成型, 通常会在制备过程中加入黏合剂, 但黏合剂无法在高温下使用, 导致纤维纸在实际生产中的使用具有很大的限制。

传统二氧化硅气凝胶具有孔隙率高、比表面积大、质轻、热导系数高等优点, 但纯二氧化硅气凝胶脆性极大。尤其在经过高温灼烧之后, 二氧化硅气凝胶比表面积迅速下降、热导率前后变化较大, 导致其在隔热方面应用受到限制。为增强其热、力学方面性能, 在二氧化硅气凝胶溶胶凝胶过程中, 引入其他耐热性组分是一种常用手段。

本文以正硅酸乙酯为硅源, 六水合氯化铝为铝源, 硅酸铝纤维纸为框架, 在制备气凝胶的溶胶-凝胶阶段将硅酸铝纤维纸与溶胶混合, 使二氧化硅和氧化铝气凝胶附着在硅酸铝纤维纸的纤维表面生长, 在常温常压下制备不同硅铝比的二氧化硅/氧化铝气凝胶-硅酸铝复合纤维纸, 研究其耐热性能和力学性能变化规律。

一、实验

(一) 实验药品与仪器

实验所用药品: 正硅酸乙酯 (TEOS), 六水合氯化铝 ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 环氧丙烷 (PO), 浓盐酸, 氨水, 乙醇 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), 以上药品均采用阿拉丁生物科技有限公司。

实验仪器: 磁力搅拌锅 (DF-101SZ), 电子天平 (TM-EXA2003H), 烘箱 (GZX-9240MBE), 马弗炉 (4-10TP), 扫描电子显微镜 (TESCAN MIRA)。

(二) 实验过程

1. 硅溶液的制备

按物质的量比 $n(\text{TEOS}) : n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 16 : 4$ 配制, 在 50℃ 温度下, 磁力搅拌 2 h, 充分水解后得到 SiO_2 溶胶。

2. 铝溶液的制备

按物质的量比 $n(\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) : n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) : n(\text{H}_2\text{O})$

$= 1 : 16 : 4$ 配制溶液, 室温下搅拌 30 min, 充分水解后得到 Al_2O_3 溶胶。

3. 二氧化硅/氧化铝气凝胶-硅酸铝复合纤维纸的制备

将溶液调节 pH 之后分别按一定比例 ($n(\text{Si}) : n(\text{Al})$ 为 1:2、1:4、1:6 和 1:8) 混合后, 按照 $n(\text{PO}) : n(\text{Al}) = 7.8 : 1$ 的比例向混合溶液中加入 PO, 搅拌 2 分钟混合均匀, 然后将硅酸铝纤维纸浸泡在混合溶液中 (图 1), 彻底润湿之后置于常温下加入无水乙醇老化 24h, 后加入正己烷置换 24h, 最后 60℃ 下烘干之后即为成品。

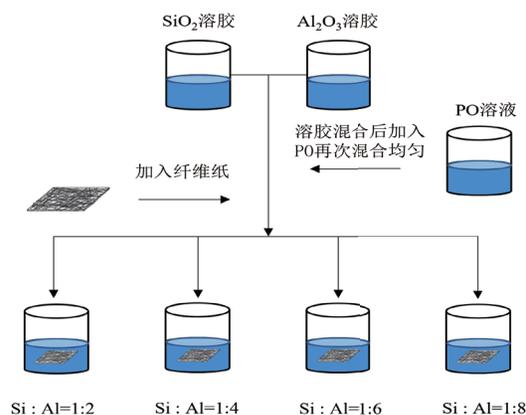


图1 二氧化硅/氧化铝气凝胶-硅酸铝复合纤维纸制备流程图

三、结果与分析

(一) 不同硅铝比对二氧化硅/氧化铝气凝胶-硅酸铝复合纤维纸的结构影响研究

硅酸铝纤维纸由硅酸铝纤维制备所得。从原始硅酸铝纤维纸的 SEM 电镜照片中可以看到, 其内部纤维表面干净光滑 (图 2)。

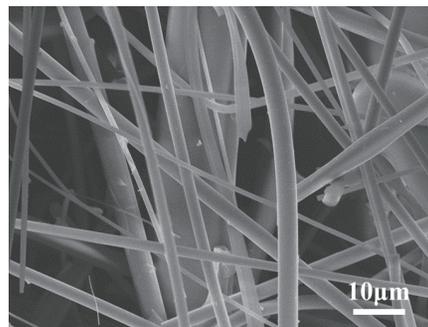


图2 原始硅酸铝纤维纸的 SEM 电镜扫描照片

分别利用不同硅铝比的前驱体 ($n(\text{Si}) : n(\text{Al})$ 分别为 1:2、1:4、1:6 和 1:8) 与硅酸铝纤维纸进行复合, 观察其结构变化 (图 3)。经过气凝胶复合后的纤维纸, 可以看到多个硅酸铝纤维被气凝胶牢牢固定, 且表面变得十分粗糙。这是由于气凝胶组分与纤维组分相近, 因此二氧化硅/氧化铝气凝胶形成过程中会自发在

纤维表面聚集，将硅酸铝纤维包裹了起来。当 nSi: nAl 为 1: 2 时，二氧化硅 / 氧化铝气凝胶只能固定住数量十分有限的硅酸铝纤维，且气凝胶成块状体 (图 3A 和 3B)。相对于 nSi 含量一定时，随着 nAl 含量的增加，一方面被气凝胶固定住的纤维越来越多，另一方面气凝胶更倾向于依托于纤维表面生长，从而块状体减少。当 nSi: nAl 到达 1: 8 时，气凝胶分布依然十分均匀，说明 Al 含量的增加有利于气凝胶与纤维纸的复合 (图 3G 和 3H)。

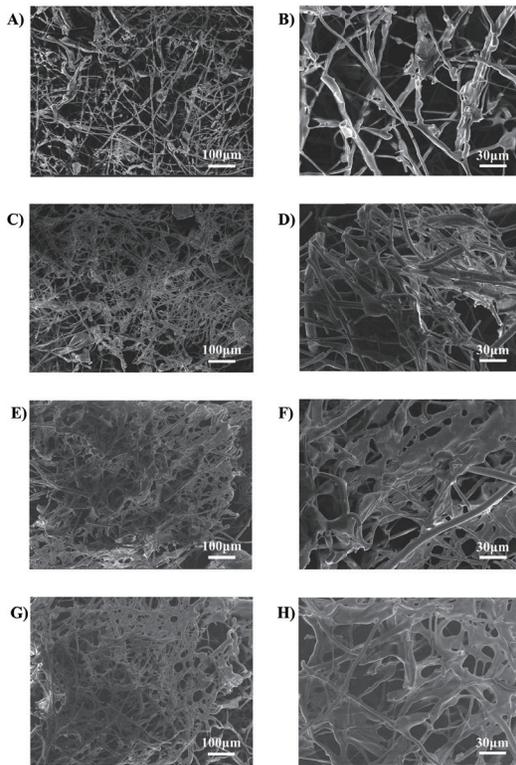


图 3 不同硅铝比的二氧化硅 / 氧化铝气凝胶 - 硅酸铝复合纤维 SEM 照片 A) 和 B) nSi: nAl=1: 2; C) 和 D) nSi: nAl=1: 4; E) 和 F) nSi: nAl=1: 6; G) 和 H) nSi: nAl=1: 8

(二) 不同硅铝比对二氧化硅 / 氧化铝气凝胶 - 硅酸铝复合纤维纸的耐热性影响

分别将二氧化硅 / 氧化铝气凝胶 - 硅酸铝复合纤维纸 (nSi: nAl 为 1: 2, 1: 4, 1: 6 和 1: 8) 裁为统一尺寸 (长 × 宽 × 厚 = 50mm × 20mm × 0.5mm)，然后置于 1200℃ 下烘烤 3h，观察其烘烤后变化情况。当 nSi: nAl 为 1: 2 时，烘烤后的复合纤维纸的发生轻微破碎现象 (图 4A)；当 nSi: nAl 增加至 1: 4 时，复合纤维纸高温后破碎现象减轻；然而，当 nSi: nAl 为 1: 6 的复合纤维纸烘烤后，复合纤维无破碎现象发生，而当 nSi: nAl 为 1: 8 的复合纤维纸烘烤后则又会出现细小裂纹 (图 4D)。

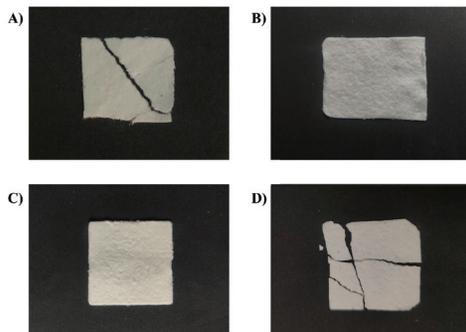


图 4 不同硅铝比的二氧化硅 / 氧化铝气凝胶 - 硅酸铝复合纤维

纸在 1200℃ 烘烤 3h 后宏观照片 A) nSi: nAl=1: 2; B) nSi: nAl=1: 4; C) nSi: nAl=1: 6; D) nSi: nAl=1: 8

随后利用 SEM 电镜对上述烘烤后的复合纤维纸的微观形貌进行观察，研究不同硅铝比气凝胶前驱体对其热稳定性影响。

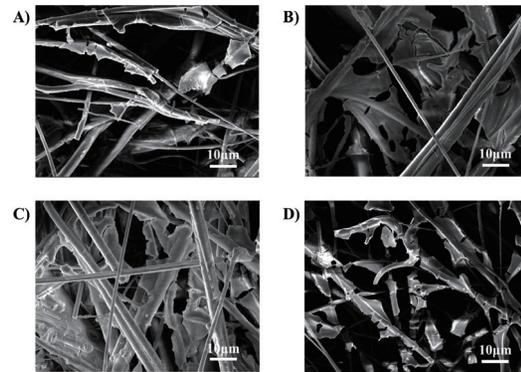


图 5 不同硅铝比的二氧化硅 / 氧化铝气凝胶 - 硅酸铝复合纤维纸在 1200℃ 烘烤 3h 后 SEM 照片 A) nSi: nAl=1: 2; B) nSi: nAl=1: 4; C) nSi: nAl=1: 6; D) nSi: nAl=1: 8

当 nSi: nAl 为 1: 2 时，硅酸铝纤维之间在高温后，连接并不紧密且有收缩现象 (图 5A)。在 nSi: nAl 为 1: 4 和 1: 6 时，气凝胶与硅酸铝纤维结合度呈上升趋势，即使在经过 1200℃ 的高温烘烤后，也依然牢固，从而宏观上表现出稳定的耐热性 (图 5B 和 5C)。然而，当 nSi: nAl 为 1: 8 时，气凝胶结构高温下发生收缩并坍塌 (图 5D)，纤维纸的结构也随着被破坏 (图 5D)。微观上的结构变化与宏观照片反映的耐热效果一致。

四、结论

本文通过设置不同硅铝比的前驱体溶液，在溶胶 - 凝胶过程中利用浸泡方式制备出二氧化硅 / 氧化铝气凝胶 - 硅酸铝复合纤维纸。随后，通过研究硅铝比对复合纤维纸的结构及耐热性能的影响，得出当 nSi: nAl 为 1: 6 为最佳比例，二氧化硅 / 氧化铝气凝胶与硅酸铝纤维复合程度最高，且 1200℃ 高温烘烤 3h 后，依然保持结构稳定不坍塌。

参考文献:

- [1] 费志, 杨志, 陈刚, 等. 高比表面积玻璃纤维 / 聚酰亚胺 / SiO₂ 复合气凝胶的制备与表征 [J]. 材料科学学报, 2018, 53 (18): 12885-12893.
- [2] 郭玲, 陶鑫, 龚志, 等. 以硅溶胶为黏结剂, 非烧结法制备莫来石纤维保温材料上的 MoSi₂-SiC-Al₂O₃-SiO₂ 涂层 [J]. 国际陶瓷, 2019, 45 (2): 2602-2611.
- [3] 陶鑫, 张林, 马鑫, 等. 石英纤维织物热防护用柔性高辐射涂层之制 [J]. 国际陶瓷, 2017 43 (16): 14292-14300.
- [4] 张蕊, 安志, 赵莹, 等. 具有柔韧性和超低导热系数的纳米纤维增强二氧化硅气凝胶复合材料 [J]. 国际应用陶瓷技术学报, 2020, 17 (3): 1531-1539.
- [5] 权永国, 崔淑贤, 姜奕生, 等. 掺杂 TiO₂ 粉末的常温干燥二氧化硅气凝胶保温 [J]. 材料科学, 2000, 35 (24): 6075-6079.
- [6] 杨文, 刘军, 王毅, 等. 各种湿热环境下气凝胶增强绝缘材料导热系数的试验研究 [J]. 能源与建筑, 2020 (206): 109583.