

高红外遮蔽 SiZrOC 纳米纤维膜的制备及其性能研究

张晓山¹, 王兵¹, 吴楠², 韩成¹, 刘海燕¹, 王应德¹

(国防科技大学 空天科学学院 1. 新型陶瓷纤维及其复合材料重点实验室; 2. 材料科学与工程系 长沙 410073)

摘要: 陶瓷纤维具有较好的力学、耐高温和抗热震性能, 是重要的高温隔热材料。目前, 传统陶瓷纤维膜高温隔热性能不佳, 限制了其在高温隔热领域的应用。本研究采用静电纺丝技术制备了具有高红外遮蔽性能的 SiZrOC 纳米纤维膜, 纤维的平均直径为(511±108) nm, 组成为 SiO₂、ZrO₂、SiOC 和自由碳。SiZrOC 纤维膜展现出优异的高温隔热性能。在 1000 °C 时, SiZrOC 纤维膜的热导率仅为 0.127 W·m⁻¹·K⁻¹, 明显低于其他传统陶瓷隔热纤维。此外, SiZrOC 纤维膜还具有较高的强度、良好的柔性和优异的耐高温性能, 在高温隔热领域具有极大的应用潜力。本研究可以为制备其他高性能隔热材料提供新的思路。

关键词: 陶瓷纤维; 高温隔热; 静电纺丝; 红外遮蔽

中图分类号: TQ343 文献标志码: A

Infrared Radiation Shielded SiZrOC Nanofiber Membranes: Preparation and High-temperature Thermal Insulation Performance

ZHANG Xiaoshan¹, WANG Bing¹, WU Nan², HAN Cheng¹, LIU Haiyan¹, WANG Yingde¹

(1. Science and Technology on Ceramic Fibers and Composites Laboratory, College of Aerospace Science and Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China; 2. Department of Material Science and Engineering, College of Aerospace Science and Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: Ceramic fibers are the vital high-temperature thermal insulating materials due to their excellent mechanical property, high-temperature stability and thermal shock resistance. However, practical application of traditional ceramic fiber membranes in the field of thermal insulation are greatly limited by their high thermal conductivities at high-temperatures. In this work, SiZrOC nanofiber membranes with high infrared shielding performance were prepared by electrospinning technique. The SiZrOC nanofibers were composed of SiO₂, ZrO₂, SiOC, and free carbon phase with average diameter of (511±108) nm. The SiZrOC nanofiber membranes exhibited excellent high-temperature thermal insulation performance. Thermal conductivity of SiZrOC nanofiber membranes at 1000 °C reached 0.127 W·m⁻¹·K⁻¹, obviously lower than that of other traditional ceramic fibers. In addition, the as-prepared SiZrOC nanofiber membranes exhibited high strength, good flexibility and excellent high-temperature stability, so they had great potential for high-temperature thermal insulation. Therefore, preparation strategy of SiZrOC nanofiber membranes also provides a new route for designing other high-performance thermal insulators.

收稿日期: 2021-06-07; 收到修改稿日期: 2021-06-29; 网络出版日期: 2021-07-12

基金项目: 国防基础科研计划(XXXX2017550C001); 国家自然科学基金(52002400); 国防科技大学科研计划(ZK17-02-02) National Defense Basic Research Program (XXXX2017550C001); National Natural Science Foundation of China (52002400); Research Project of NUDT (ZK17-02-02)

作者简介: 张晓山(1991-), 男, 博士研究生. E-mail: zhangxiaoshan15@nudt.edu.cn

ZHANG Xiaoshan (1991-), male, PhD candidate. E-mail: zhangxiaoshan15@nudt.edu.cn

通信作者: 王应德, 教授. E-mail: wangyingde@nudt.edu.cn; 王兵, 副研究员. E-mail: bingwang@nudt.edu.cn

WANG Yingde, professor. E-mail: wangyingde@nudt.edu.cn;

WANG Bing, associate professor. E-mail: bingwang@ nudt.edu.cn

Key words: ceramic fiber; high-temperature thermal insulation; electrospinning; infrared shielding

近年来,在航空航天、核能发电和工业冶金等领域具有良好力学、耐高温和隔热性能的材料备受关注^[1-3]。由于陶瓷纤维膜具有密度低、强度高、耐高温和抗热震性能好等优点,其在高温隔热领域具有广阔的应用前景^[4-6]。陶瓷纤维膜既可以单独作为耐高温隔热体,也可以作为气凝胶隔热材料的增强体和遮光剂,是高温隔热领域所需的关键原材料^[4,7]。

由于氧化物陶瓷纤维(如 SiO_2 ^[8], ZrO_2 ^[9], Al_2O_3 ^[10] 和莫来石^[11])具有较低的固体热导率和较好的抗氧化性能,是目前较常用的隔热纤维。但氧化物类纤维在近中红外波段的红外辐射透过性强,红外遮蔽性能差,在高温条件下辐射传热较大^[7,12]。因而,氧化物纤维膜在高温条件下热导率较高(如 ZrO_2 纤维膜在 1000 °C 时的热导率为 $0.163 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ^[13], Al_2O_3 纤维膜在 1200 °C 时的热导率为 $0.295 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ^[14], 莫来石纤维膜在 1000 °C 时的热导率为 $0.301 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ^[11]), 高温隔热性能不佳。

相比于氧化物纤维,非氧化物纤维(如 C 和 SiC 等)虽然具有较高的红外遮蔽性能,但其自身较高的固体热导率(如 SiC 纤维热导率约为 $11.6 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 碳纤维热导率约为 $1000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)极大地限制了其在隔热领域的应用^[15-16]。总之,目前传统的陶瓷纤维膜高温隔热性能不佳,难以满足航空航天等领域对高性能隔热材料的迫切需求。开发具有良好高温隔热性能的新型隔热纤维迫在眉睫,但同时也面临诸多挑战。

由 Stefan-Boltzmann 定律可知,在高温条件下,辐射传热占主导,其中,材料的辐射热导率(λ_r)可表示为式(1)^[1]:

$$\lambda_r = \frac{16\sigma n^2 T^3}{3\rho e} \quad (1)$$

式中, σ 为斯蒂芬-玻尔兹曼常数, n 为材料的折射率, T 为绝对温度, ρ 为材料的密度, e 为材料的红外消光系数(表示红外辐射线通过材料时因吸收和反射导致的辐射能量的衰减程度)。由式(1)可知,在材料密度一定的情况下,增加材料的红外消光系数可有效降低辐射热导率。目前,具有高红外消光系数的材料(如 C, TiO_2 , SiC 和 CeO_2 等)已经作为遮光剂用于高温条件下降低辐射传热^[17-20]。

目前,提高氧化物纤维红外遮蔽性能的方法主要有两种:一种方法是在纤维表面构筑高反射涂层,如 Hass 等^[17]在 Al_2O_3 纤维表面制备了 TiO_2 反射涂层,研究结果表明涂层纤维反射率明显增大,与无涂层

纤维相比,红外消光系数提高了约 40%; Xu 等^[18]将莫来石纤维在聚碳硅烷溶液中浸渍后进行高温裂解,在纤维表面制备了 SiC 涂层,研究结果表明在 2.5~7.5 μm 范围内的纤维红外消光系数提高了近 85.2%; Gan 等^[19]采用水热反应法在 ZrO_2 纤维表面制备了 CeO_2 高反射涂层,相比于无涂层纤维, $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ 纤维在 2.5~10 μm 范围内的红外消光系数提高了近 1 倍。然而,此种方法制备工艺复杂,周期较长,不利于规模化生产,在长期使用过程中涂层易剥落,进而导致纤维红外遮蔽性能下降。另一种方法是将遮光剂与氧化物纤维复合制备复相纤维,该方法可一步制备得到高红外遮蔽隔热纤维,制备工艺简单,且不存在涂层剥落、红外遮蔽性能降低的问题。

近期,本课题组设计制备了氧化物相(SiO_2 和 ZrO_2)与遮光剂相(SiOC 和 C)复合的多相 SiZrOC 纤维,由于多相结构降低了辐射热传导,制备的 SiZrOC 纤维膜在高温条件下具有较低的热导率($0.139 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 1000 °C)^[21]。但由于制备的纤维呈带状,直径较粗,纤维间固体热传输较高,其隔热性能还有待进一步提升。已有研究表明,减小纤维直径可提升纤维膜的隔热性能,当纤维直径达到纳米级时效果更明显^[2,6,12]。

因此,本研究在设计合成聚硅锆氧烷(PZSO)纺丝溶胶先驱体的基础上,采用静电纺丝技术和高温裂解工艺制备 SiZrOC 纳米纤维膜,研究 SiZrOC 纳米纤维膜的隔热性能,为设计制备其他高性能隔热材料提供参考。

1 实验方法

1.1 试剂

原料乙烯基三甲氧基硅烷(VTMS)、稀硝酸($1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)和乙酸,购于中国医药集团有限公司;锆酸丁酯、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)和 N,N 二甲基甲酰胺(DMF),购于阿拉丁试剂(中国)有限公司。所有试剂均为分析纯,购买后直接使用。

1.2 SiZrOC 纤维膜的制备

图 1 为制备 SiZrOC 纤维膜的流程示意图,主要包括合成纺丝溶液、静电纺丝和高温裂解。合成 PZSO 纺丝溶液的过程为:首先将 0.2 g PVP 加入到 2 g DMF 和 0.6 g 稀硝酸的混合溶液中,以 $400 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 转速搅拌 4 h 使 PVP 完全溶解;随后将 0.6 g VTMS

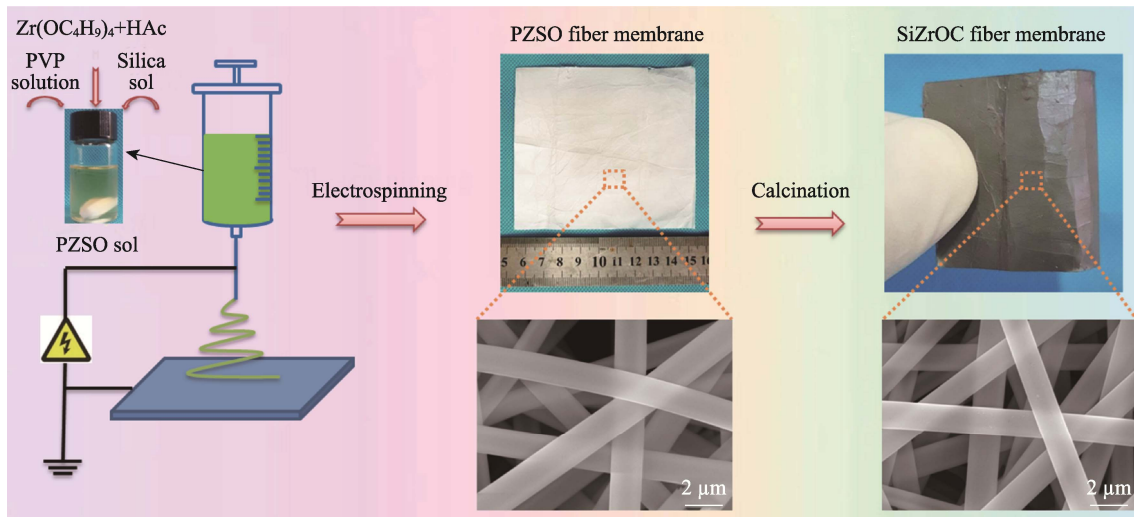


图 1 SiZrOC 纳米纤维膜制备流程示意图

Fig. 1 Schematic illustration of the fabrication procedure for SiZrOC nanofiber membranes

加入上述溶液中继续搅拌 2 h; 最后将 3.9 g 锆酸丁酯和 1.2 g 乙酸溶液混合后加入上述溶液, 继续搅拌 2 h 得到 PZSO 纺丝溶液。

将合成的 PZSO 溶液置于 10 mL 注射器中, 在静电纺丝机上进行纺丝。纺丝电压、收丝距离和供液速率分别为 15 kV、15 cm 和 $0.9 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 纺丝环境温度为 $30 \text{ }^\circ\text{C}$, 相对湿度为 40%; 将得到的 PZSO 先驱体纤维移至高温管式炉中, 在氩气气氛中以 $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升温至 $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, 并保温 1 h, 得到 SiZrOC 纳米纤维膜。同时, 为了对比遮光剂对隔热性能的影响, 将制备的 PZSO 先驱体纤维在相同升温速率和裂解温度下, 在空气气氛中裂解制备了 SiZrO 纤维膜。

1.3 测试与表征

采用扫描电子显微镜(SEM, Hitachi S4800)、透射电子显微镜(TEM, Talos F200X)、X 射线光电子能谱(XPS, Thermo SCIENTIFIC ESCALAB 250Xi)和 X 射线衍射仪(XRD, Bruker D8 Advance)分析纤维的组成和微观结构; 采用热重(Pekin Elmer Pyris 1 TGA)-红外(FT-IR, Nicolet-360, Thermo Fisher Scientific)联用分析仪分析先驱体纤维的无机化转变过程; 采用热重-差热分析仪(TG-DSC, NETZSCH STA 449F3)测试纤维的耐高温性能, 测试气氛为氩气, 升温速率为 $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$; 采用热物性分析仪(Hot Disk TPS 2500S)测试纤维膜的隔热性能, 测试过程参考 ISO 22007-2:2015 标准; 采用 Nicolet-360 红外分析仪测试纤维膜的红外透过率。

通过测试纤维膜红外透过率(T_t), 采用式(2)计算纤维膜的红外消光系数(e)。

$$e = -\frac{1}{\rho l} \ln T_t \quad (2)$$

式中, ρ 为纤维膜密度, l 为纤维膜厚度, T_t 为纤维膜红外透过率。

采用拉伸测试仪(Testometric Micro 350)测试纤维膜的拉伸强度(σ), 样品长度为 20 mm, 宽度为 3 mm, 拉伸速率为 $1 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。拉伸强度由式(3)计算得到:

$$\sigma = \frac{F}{w \times d} \quad (3)$$

式中, F 为最大断裂力值, w 为样品宽度, d 为样品厚度。

2 结果与讨论

2.1 形貌、组成和结构分析

图 2 为 PZSO 先驱体纤维的 FT-IR 分析结果, 从图中可以看出, 在 $1150 \sim 1050 \text{ cm}^{-1}$ 范围内存在明显的 Si-O-Si 伸缩振动峰, 这可能是由于 VTMS 通过水解缩合反应形成了 -Si-O-Si- 结构^[22-23]; 由于 VTMS 侧链基团不参与水解缩合反应, 因此在 1390 、 1257 和 780 cm^{-1} 处存在明显的 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}$ 弯曲和伸缩振动峰^[22]。在 1561 和 1453 cm^{-1} 处可观察到 CH_3COO^- 的特征峰, 这可能是由 $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 和乙酸反应形成了 CH_3COO^- 配位键^[24]。此外, 在 747 和 965 cm^{-1} 处的特征峰分别归属于 Zr-O 和 Si-O-Zr 的伸缩振动峰^[25], 说明 VTMS 与锆酸丁酯间发生了水解缩合反应, 形成了具有 Si-O-Zr 结构的 PZSO 先驱体。在 1663 cm^{-1} 处的特征峰归属于助纺剂 PVP 中的 C=O 伸缩振动峰^[25]。

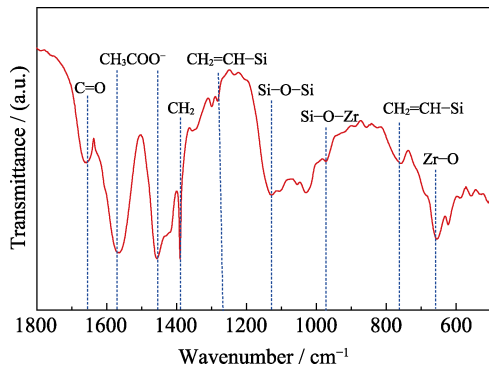


图 2 PZSO 先驱体纤维的红外谱图
Fig. 2 FT-IR spectra of the PZSO precursor nanofibers

图 3 为 PZSO 先驱体纤维的 TG 曲线和不同温度下裂解气体的 FT-IR 图谱。从图 3(a)中可以看出, 纤维无机化转变过程主要存在两个阶段: 第一阶段为 25~240 °C, 纤维出现缓慢失重(约 8.75%), 这主要来自于 PZSO 先驱体侧链基团和 PVP 的分解, 伴随有少量小分子的挥发; 在 200 °C 时(图 3(b)), 挥发产物中出现了 CH=CH、C=C-H、RCONH₂ 和 ROH 等碳氢小分子的特征峰^[26-27]。第二阶段为 240~600 °C, 纤维出现了明显失重(达 28.45%), 由图 3(b)可以看出在此温度区间有大量 C=C-H、CH₄、-COOR、COH 和 C₂H₅OH 等小分子释放, 说明先驱体无机化转变主要在此温度区间内完成^[26]。进一步升高温度, 先

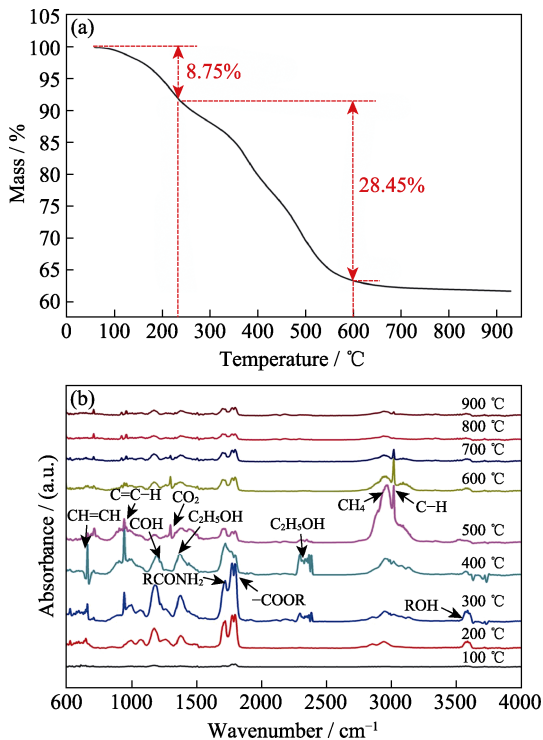


图 3 (a)PZSO 先驱体纤维 TG 曲线和(b)不同温度下裂解产物气体 FT-IR 谱图
Fig. 3 (a) TG curve of the PZSO precursor fiber and (b) FT-IR spectra of pyrolysis gas product at various temperatures

驱体基本不失重, 且在 FT-IR 谱图中也检测不到明显的释放产物, 说明先驱体无机化转变已基本完成。当温度达到 900 °C 时, PZSO 先驱体纤维陶瓷产率达 64%, 说明 PZSO 溶胶发生了充分的缩合反应, 有助于制备结构致密的 SiZrOC 纤维。

图 4 为 SiZrOC 纤维膜的力学性能和结构分析结果。从图 4(a)的应力-应变曲线中可以看出, 纤维膜的平均拉伸强度达(2.39±0.41) MPa, 表现出较高的强度。如图 4(a)插图所示, 一块宽度为 1 cm、厚度为 0.2 mm 的 SiZrOC 纤维膜可以悬挂起重量为 10 g 的砝码, 这也说明制备的 SiZrOC 纤维膜具有较高的强度。此外, 一块 SiZrOC 纤维膜可以缠绕在直径为 5 mm 的玻璃棒上, 而不出现裂纹, 这也说明制备的 SiZrOC 纤维膜具有较好的柔性。制备的 SiZrOC 纤维膜的密度和孔隙率分别为 0.068 g·cm⁻³ 和 97.6%, 较低的密度和较高的孔隙率有助于降低固体热传导, 提高纤维膜的隔热性能。由图 4(b)的 SEM 分析结果可以看出, 纤维表面光滑、致密, 无明显裂纹等缺陷, 形貌均匀, 平均直径为(511±108) nm; 直径较细有助于减小纤维自身热传输通道, 增加纤维膜厚度方向上纤维之间的堆叠界面数, 使纤维间的界面热阻增大, 有利于提高纤维膜的隔热性能。同时, 纤维较致密, 也使其表现出了较高的强度和柔性。由图 4(c) EDS 分析结果可以看出, 纤维中主要含有 Si、Zr、O 和 C 四种元素, 各元素质量分数分别为 14.94%、35.18%、15.54% 和 34.34%。由图 4(d)的 TEM 和 HRTEM 分析结果可以看出, SiZrOC 纤维结构为无定形相和大量的纳米晶粒, 纳米晶的晶面间距为 0.297 nm, 对应于四方相 ZrO₂ 的(111)晶面^[6]。由 SAED 电子衍射花样也可以看出, 纳米晶具有较高的结晶度, 存在四方相 ZrO₂ 的(111)、(220)和(311)晶面衍射环^[28], 证明纤维中的纳米晶为四方相 ZrO₂。

图 5 为 SiZrOC 和 SiZrO 纤维的 XRD 图谱, 从图中可以看出, SiZrOC 和 SiZrO 纤维均在 2θ=30.2°、35.2°、50.3°和 60.2°处存在明显的四方相 ZrO₂ 特征峰, 分别归属于(111)、(200)、(220)和(311)晶面^[29], 与 TEM 的分析结果一致。此外, SiZrOC 纤维的 XRD 图谱在 2θ=22.5°附近存在微小的馒头峰, 为无定形的 SiO₂ 和 SiOC 特征峰。由以上分析可以看出, 纤维由无定形的 SiO₂、SiOC 和四方相 ZrO₂ 组成^[22]。

图 6 为 SiZrOC 和 SiZrO 纤维的 XPS 分析结果, 从图中可以看出, SiZrOC 和 SiZrO 纤维中均存在明显的 Si2p、Si2s、Zr3d、Zr4p、Zr3p 和 O1s 特征峰^[6,25]。相比于 SiZrO 纤维, 在 SiZrOC 纤维中还存在 C1s 的特征峰, 进一步证实了在 SiZrOC 纤维中主要含有 Si、Zr、O 和 C 四种元素, 而 SiZrO 纤维中仅含有

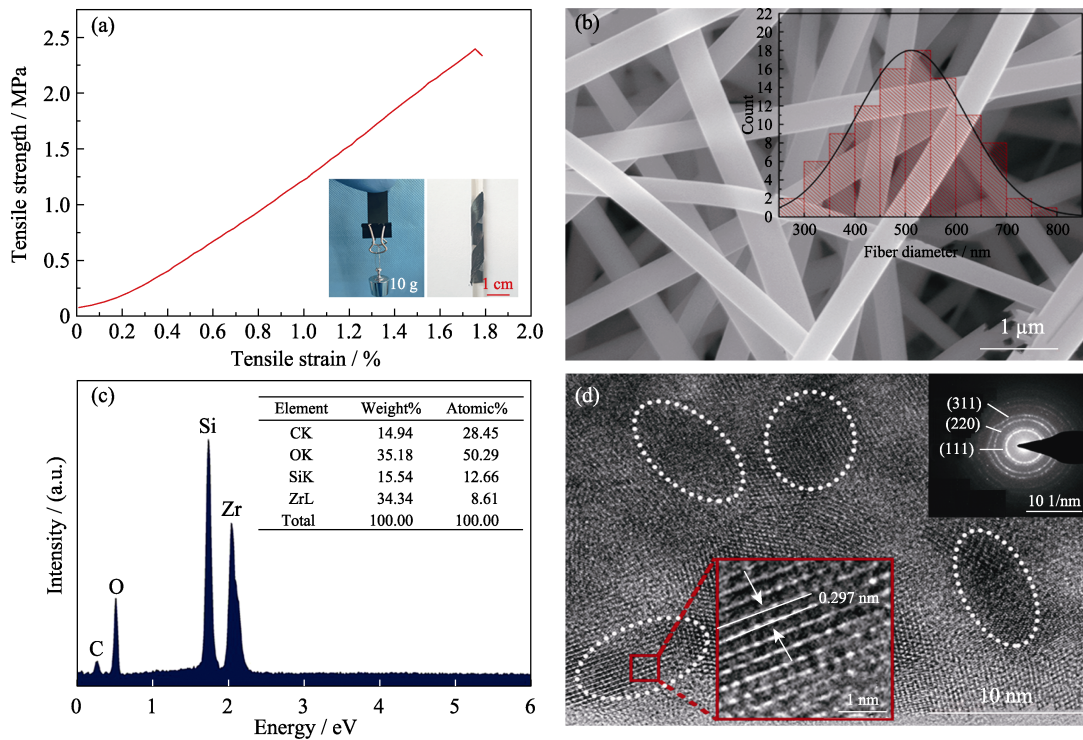


图 4 (a)SiZrOC 纤维膜的应力-应变曲线(插图为 SiZrOC 纤维膜悬挂 10 g 砝码和缠绕玻璃棒光学照片); (b)SiZrOC 纤维的 SEM 照片(插图为纤维直径分布图); (c)SiZrOC 纤维的 EDS 谱图和元素含量; (d)SiZrOC 纤维的 TEM、HRTEM 和 SAED 照片
 Fig. 4 (a) Tensile strength-tensile strain of the SiZrOC nanofiber membranes (insets showing photographs of a piece of SiZrOC nanofiber membrane hanging a 10 g weight and bending with a glass bar); (b) SEM image of the SiZrOC nanofiber (inset showing distribution of fiber diameter); (c) EDS spectrum of SiZrOC nanofiber; (d) TEM image of the SiZrOC fiber (Inset showing the SAED pattern and HRTEM image taken from the region being marked in the red square box)

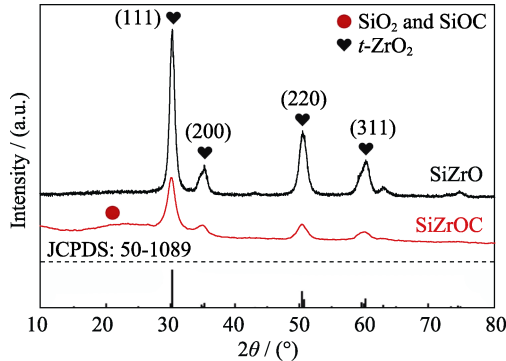


图 5 SiZrOC 和 SiZrO 纤维的 XRD 图谱
 Fig. 5 XRD patterns of SiZrOC and SiZrO nanofibers

少量的 C 元素。对 SiZrOC 纤维的 C1s、Si2p 和 Zr3d 特征峰进行了分峰拟合分析, 结果如图 6(b~d)所示, 由 C1s 分峰结果可以看出, 在 284.8、285.5 和 288.2 eV 处分别存在 C-C、C-O 和 C=O 键的特征峰, 说明纤维中 C 元素可能以自由碳和 SiOC 的形式存在^[25]; 由 Si2p 拟合结果可以看出, Si 元素存在 SiO₄、CSiO₃、C₂SiO₂ 和 C₃SiO 等键合状态, 表明 Si 元素可能以 SiO₂ 和 SiOC 形式存在; 由 Zr3d 拟合结果可以看出, 在 182.5 和 185.1 eV 处存在 Zr-O 键的特征峰, 表明 Zr 元素以 ZrO₂ 的形式存在^[25]。

以上分析结果表明, 纤维内部含有 SiO₂、ZrO₂、

SiOC 和自由碳相, 这种含有低固体热导率氧化物相和高红外遮蔽性能非氧化相的多相复合结构有望充分发挥各自的优点, 使 SiZrOC 纤维膜具备较好的隔热性能。

2.2 隔热性能

为了展示 SiZrOC 纤维膜的隔热性能, 将一片新鲜绿萝叶置于一块厚度为~8 mm 的 SiZrOC 纤维膜表面, 纤维膜底部采用酒精灯加热 1 和 5 min 后, 绿萝叶仍保持完好, 未出现明显的灼烧痕迹(图 7(a)), 表明制备的 SiZrOC 纤维膜具有较好的隔热性能。此外, 在 25 和 1000 °C 条件下测试了 SiZrOC 和 SiZrO 纤维膜的热导率(图 7(b)), 从图中可以看出, 当温度为 25 °C 时, SiZrOC 纤维膜的热导率为 0.039 W·m⁻¹·K⁻¹, 略高于 SiZrO 纤维膜的热导率(0.037 W·m⁻¹·K⁻¹), 这可能是由于 SiZrOC 纤维内部的自由碳固体热导率较高, 导致 SiZrOC 纤维膜固体热导率增大; 但在 1000 °C 时, SiZrOC 纤维膜的热导率仅为 0.127 W·m⁻¹·K⁻¹, 与 SiZrO 纤维膜相比, 热导率下降了~33%。由式(1)可知, 在高温条件下辐射热导率迅速增大, 通过增强材料的红外消光系数可以降低高温条件下的辐射热导率。为此, 测试了 SiZrOC 和 SiZrO 纤维膜在 2.5~7.5 μm 范围内的红外

消光系数, 结果如图 7(c)所示, 从结果中可以看出, SiZrOC 纤维膜的红外消光系数明显高于 SiZrO 纤维

膜的红外消光系数; 在 $5 \mu\text{m}$ 波长处, SiZrOC 纤维膜的红外消光系数高达 $404.5 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$, 与 SiZrO 纤维

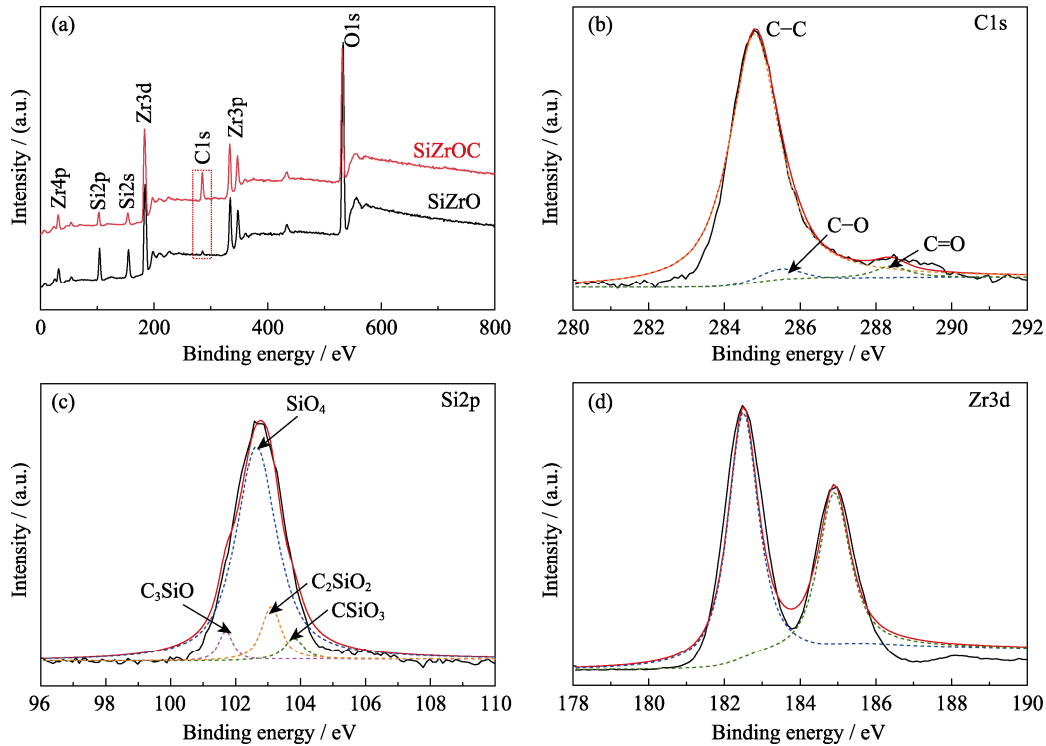


图 6 (a)SiZrOC 和 SiZrO 纤维的 XPS 全谱图; (b)C1s, (c)Si2p 和 (d)Zr3d 分峰拟合图

Fig. 6 (a) XPS survey spectra of the SiZrOC and SiZrO fibers, and peak fittings of the SiZrOC fibers of (b) C1s, (c) Si2p, (d) Zr3d

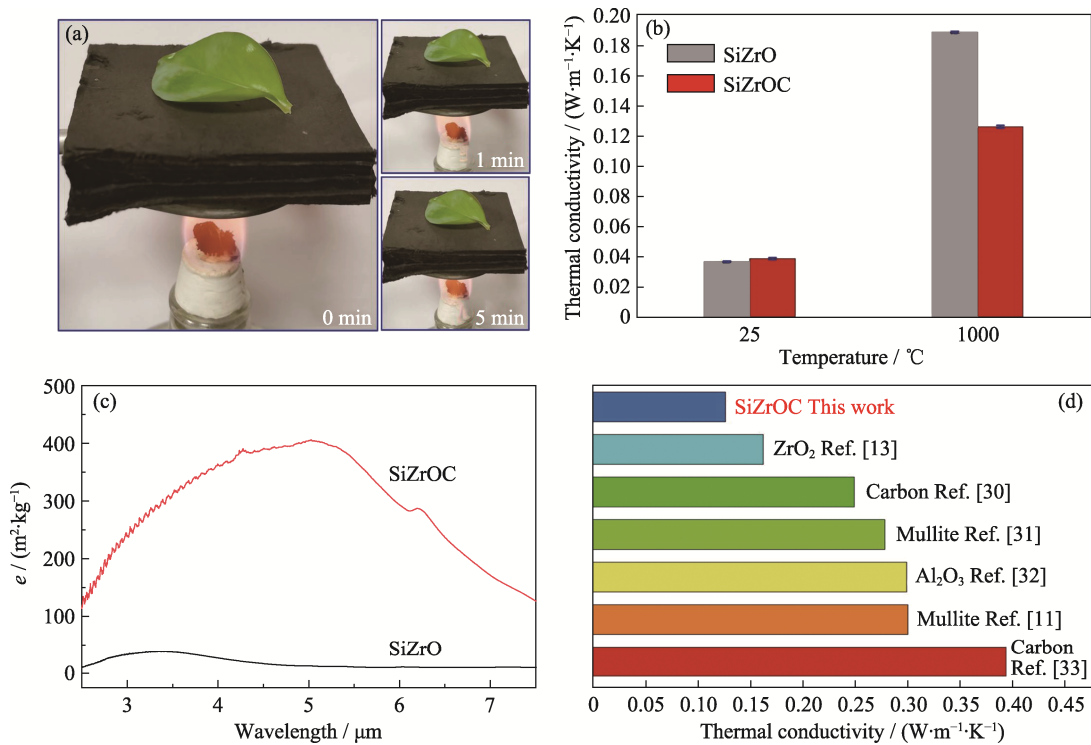


图 7 (a)酒精灯加热 SiZrOC 纤维膜的光学照片, (b)25 和 1000 °C 下 SiZrOC 和 SiZrO 纤维膜热导率,

(c)SiZrOC 和 SiZrO 纤维膜的消光系数和 (d)1000 °C 下 SiZrOC 纤维膜热导率与传统陶瓷纤维热导率对比

Fig. 7 (a) Photograph of SiZrOC nanofiber membrane heated by alcohol lamp, (b) thermal conductivities and (c) extinction coefficient (e) of SiZrOC and SiZrO nanofibers, and (d) thermal conductivity comparison among different ceramic fibers at 1000 °C

膜相比, 其红外消光系数提高了近 33 倍, 这是由于 SiZrOC 纤维内部的自由碳相具有较高的红外遮蔽性能, 导致 SiZrOC 纤维膜的红外消光系数显著增大^[20,30]。通过以上分析, SiZrOC 纤维膜的高温隔热机理为: ①SiZrOC 纤维膜具有较高的红外消光系数, 其辐射热导率较低。②SiZrOC 纤维由 SiO₂、ZrO₂、SiOC 和自由碳多相组成, 大量的相界面有助于增强声子-界面散射, 使声子热传输阻碍增大。同时, 纤维内部大量的 SiO₂ 和 ZrO₂ 相自身固体热导率较低, 这都导致纤维自身具有较低的固体热导率。此外, SiZrOC 纤维膜具有较高的孔隙率, 这也使纤维膜固体热传输减小。③SiZrOC 纤维直径较小, 其自身传热通道较窄, 同时纤维膜在厚度方向上纤维之间的搭接界面数增加, 导致纤维间的界面热阻增大, 这也有助于提升纤维膜的隔热性能。因此, SiZrOC 纳米纤维在高温条件下具有较低的热导率。

进一步对比研究了 1000 °C 条件下 SiZrOC 纤维的热导率和文献报道的其他陶瓷隔热纤维(如 ZrO₂^[13], 莫来石^[11,31], Al₂O₃^[32] 和 C^[30,33])的热导率(图 7(d))。在高温条件下, SiZrOC 纤维的热导率明显低于传统陶瓷隔热纤维的热导率, 这也说明制备的 SiZrOC 纤维膜具有较好的高温隔热性能, 在高温隔热领域具有较好的应用前景。

采用 TG 分析了 SiZrOC 纤维的耐高温性能, 结果如图 8 所示。从图 8 的测试结果中可以看出, 在温度达到 1200 °C 时, 纤维仅出现少量的失重(~1.7%), 说明 SiZrOC 纤维在高温条件下具有较好的稳定性。并且, 在 Ar 气氛中, 经 1200 °C 高温热处理 1 h 的 SiZrOC 纤维膜仍可弯曲, 保持了较好的柔性, 这也进一步证实 SiZrOC 纤维具有较好的耐高温性能。以上研究结果表明, 制备的 SiZrOC 纤维具有较好的力学、耐高温和高温隔热性能, 有望在高温隔热领域得到应用。

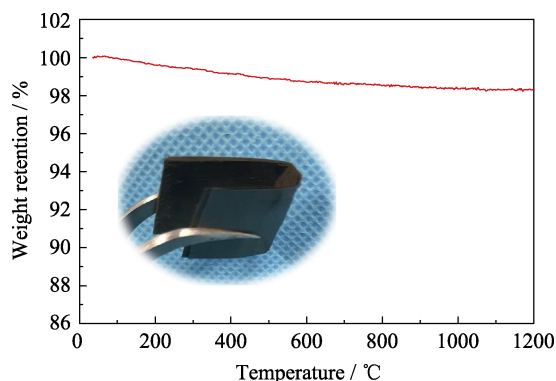


图 8 SiZrOC 纳米纤维在不同温度质量下的保留率
Fig. 8 Weight retention versus temperature of the SiZrOC nanofiber

3 结论

采用静电纺丝技术制备了由 SiO₂、ZrO₂、SiOC 和自由碳多相组成的 SiZrOC 纳米纤维膜, 纤维膜具有较高的强度、良好的柔性和优异的耐高温和隔热性能。在 1000 °C 时, SiZrOC 纳米纤维膜的热导率仅为 0.127 W·m⁻¹·K⁻¹, 低于传统陶瓷隔热纤维的热导率。SiZrOC 纳米纤维膜良好的高温隔热性能是由其独特的多相组成和直径较细导致的, 这有效降低了纤维固体热传导和高温条件下的辐射传热, 其设计理念也为制备其他高性能隔热材料提供了新的思路。

参考文献:

- [1] SHIN S, WANG Q, LUO J, *et al.* Advanced materials for high-temperature thermal transport. *Advanced Functional Materials*, 2020, **30(8)**: 1904815.
- [2] XU X, FU S, GUO J, *et al.* Elastic ceramic aerogels for thermal superinsulation under extreme conditions. *Materials Today*, 2020, **42**: 162–177.
- [3] RANDALL J P, MEADOR M, JANA S C. Tailoring mechanical properties of aerogels for aerospace applications. *ACS Appl. Mater. Interf.*, 2011, **3(3)**: 613–626.
- [4] JIA C, LI L, LIU Y. *et al.* Highly compressible and anisotropic lamellar ceramic sponges with superior thermal insulation and acoustic absorption performances. *Nature Communication*, 2020, **11**: 3732.
- [5] SU L, WANG H, NIU M, *et al.* Anisotropic and hierarchical SiC@SiO₂ nanowire aerogel with exceptional stiffness and stability for thermal superinsulation. *Science Advances*, 2020, **6(26)**: eaay6689.
- [6] ZHANG X, WANG F, DOU L, *et al.* Ultrastrong, superelastic, and lamellar multiarch structured ZrO₂-Al₂O₃ nanofibrous aerogels with high-temperature resistance over 1300 °C. *ACS Nano*, 2020, **14(11)**: 15616–15625.
- [7] YU H, TONG Z, ZHANG B, *et al.* Thermal radiation shielded, high strength, fire resistant fiber/nanorod/aerogel composites fabricated by *in-situ* growth of TiO₂ nanorods for thermal insulation. *Chemical Engineering Journal*, 2021, **418**: 129342.
- [8] SI Y, MAO X, ZHENG H, *et al.* Silica nanofibrous membranes with ultra-softness and enhanced tensile strength for thermal insulation. *RSC Advances*, 2015, **5(8)**: 6027–6032.
- [9] MAO X, BAI Y, YU J, *et al.* Flexible and highly temperature resistant polynanocrystalline zirconia nanofibrous membranes designed for air filtration. *Journal of the American Ceramic Society*, 2016, **99(8)**: 2760–2768.
- [10] ZHANG P, CHEN D, JIAO X. Fabrication of flexible α -alumina fibers composed of nanosheets. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2012, **2012(26)**: 4167–4173.
- [11] ZU G, SHEN J, WANG W, *et al.* Robust, highly thermally stable, core-shell nanostructured metal oxide aerogels as high-temperature thermal superinsulators, adsorbents, and catalysts. *Chemistry of Materials*, 2014, **26(19)**: 5761–5772.
- [12] ZHANG X, WANG B, WU N, *et al.* Micro-nano ceramic fibers for high temperature thermal insulation. *Journal of Inorganic Materials*, 2021, **36(3)**: 245–256.

- [13] WANG T, YU Q, KONG J. Preparation and heat-insulating properties of biomorphic ZrO₂ hollow fibers derived from a cotton template. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2018, **15**(2): 472–478.
- [14] LO Y W, WEI W, HSUEH C H. Low thermal conductivity of porous Al₂O₃ foams for SOFC insulation. *Materials Chemistry and Physics*, 2011, **129**(1/2): 326–330.
- [15] SHI X G, LI M, MA W, *et al.* Experimental study on thermal transport property of KD-II SiC fiber. *Journal of Inorganic Materials*, 2018, **33**(7): 756.
- [16] LIN C, YU J, XIAO H, *et al.* Highly thermal conductive polymer composites via constructing micro-phragmites communis structured carbon fibers. *Chemical Engineering Journal*, 2019, **375**: 121921.
- [17] HASS D D, PRASDA B D, GLASS D E, *et al.* Reflective coating on fibrous insulation for reduced heat transfer. *NASA Contractor Report*, 201733, 1997.
- [18] XU L, JIANG Y, FENG J, *et al.* Infrared-opacified Al₂O₃-SiO₂ aerogel composites reinforced by SiC-coated mullite fibers for thermal insulations. *Ceramics International*, 2015, **41**(1): 437–442.
- [19] GAN X, YU Z, YUAN K, *et al.* Preparation of a CeO₂-nanoparticle thermal radiation shield coating on ZrO₂ fibers via a hydrothermal method. *Ceramics International*, 2017, **43**(16): 14183–14191.
- [20] ZHAO J, DUAN Y, WANG X, *et al.* Optical and radiative properties of infrared opacifier particles loaded in silica aerogels for high temperature thermal insulation. *International Journal of Thermal Sciences*, 2013, **70**: 54–64.
- [21] ZHANG X, WANG B, WU N, *et al.* Flexible and thermal-stable SiZrOC nanofiber membranes with low thermal conductivity at high-temperature. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, **40**(5): 1877–1885.
- [22] CHEN L, PAN R, HONG C, *et al.* Effects of Zr on the precursor architecture and high-temperature nanostructure evolution of SiOC polymer-derived ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2015, **36**(3): 395–402.
- [23] SORARU G, DALLABONA N, GERVAIS C, *et al.* Organically modified SiO₂-B₂O₃ gels displaying a high content of borosiloxane (=B–O–Si≡) bonds. *Chemistry of Materials*, 1999, **11**(4): 910–919.
- [24] SINGH S, SINGH V, VIJAYAKUMAR M, *et al.* Electrospun ZrO₂ fibers obtained from polyvinyl alcohol/zirconium *n*-propoxide composite fibers processed through halide free Sol-Gel route using acetic acid as a stabilizer. *Materials Letters*, 2014, **115**(15): 64–67.
- [25] SU D, YAN X, LIU N, *et al.* Preparation and characterization of continuous SiZrOC fibers by polyvinyl pyrrolidone-assisted Sol-Gel process. *Journal of Materials Science*, 2016, **51**(3): 1418–1427.
- [26] FAVARO L, CORTE L, ROSCINI L, *et al.* A novel FTIR-based approach to evaluate the interactions between lignocellulosic inhibitory compounds and their effect on yeast metabolism. *RSC Advances*, 2016, **6**(53): 47981–47989.
- [27] QIAN L, ZHONG Z, WANG S, *et al.* Interactions of biomass components during pyrolysis: a TG-FTIR study. *Journal of Analytical & Applied Pyrolysis*, 2011, **90**(2): 213–218.
- [28] YU Z, XU C, YUAN K, *et al.* Characterization and adsorption mechanism of ZrO₂ mesoporous fibers for health-hazardous fluoride removal. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, **346**(15): 82–92.
- [29] SHAO C, GUAN H, LIU Y, *et al.* A novel method for making ZrO₂ nanofibres via an electrospinning technique. *Journal of Crystal Growth*, 2004, **267**(1/2): 380–384.
- [30] ZHONG Y, ZHANG J, WU X, *et al.* Carbon-fiber felt reinforced carbon/alumina aerogel composite fabricated with high strength and low thermal conductivity. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2017, **84**: 129–134.
- [31] ZOU W, WANG X, YU W, *et al.* Opacifier embedded and fiber reinforced alumina-based aerogel composites for ultra-high temperature thermal insulation. *Ceramics International*, 2018, **45**(1): 644–650.
- [32] GAO M, LIU B, ZHAO P, *et al.* Mechanical strengths and thermal properties of titania-doped alumina aerogels and the application as high-temperature thermal insulator. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2019, **91**(3): 514–522.
- [33] LI H, CHEN Y, WANG P, *et al.* Porous carbon-bonded carbon fiber composites impregnated with SiO₂-Al₂O₃ aerogel with enhanced thermal insulation and mechanical properties. *Ceramics International*, 2018, **44**(3): 3484–3487.