



(10) 授权公告号 CN 115038580 B

(45) 授权公告日 2024. 12. 03

(21) 申请号 202080095188.6

(22) 申请日 2020.11.30

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 115038580 A

(43) 申请公布日 2022.09.09

(30) 优先权数据
62/942,495 2019.12.02 US
62/958,135 2020.01.07 US
63/056,527 2020.07.24 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2022.07.29

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/US2020/062622 2020.11.30

(87) PCT国际申请的公布数据
W02021/113189 EN 2021.06.10

(73) 专利权人 亚斯朋空气凝胶公司
地址 美国马萨诸塞州

(72) 发明人 欧文·埃文斯 乔治·古尔德
凯瑟琳·德克拉夫特

戴维·米哈尔奇克 戴维·鲍尔

(74) 专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限公司 11314

专利代理师 程伟

(51) Int.Cl.
B32B 5/02 (2006.01)
H01M 10/6555 (2006.01)
F16L 59/02 (2006.01)
H01M 10/613 (2006.01)
H01M 10/658 (2006.01)
B32B 5/18 (2006.01)
B32B 15/04 (2006.01)
B32B 15/08 (2006.01)
B32B 27/06 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 1592651 A, 2005.03.09
W0 2019/154677 A1, 2019.08.15
W0 2019/167612 A1, 2019.09.06
US 2007/238008 A1, 2007.10.11

审查员 郦玮琦

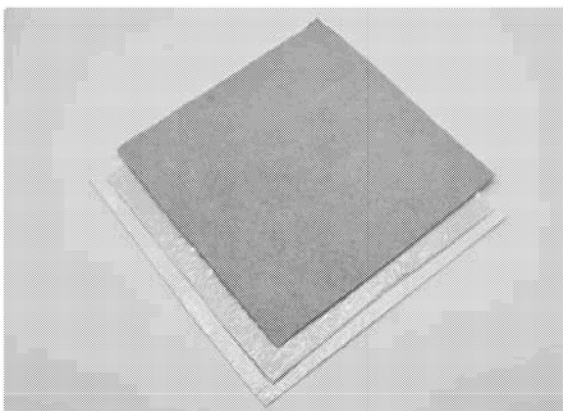
权利要求书3页 说明书41页 附图6页

(54) 发明名称

热控制构件以及包含所述热控制构件的电池模块和电池组

(57) 摘要

提供了热控制构件以及包含所述热控制构件的电池模块和电池组。示例性实施方式包括热控制构件。热控制构件可以包括耐用且易于处理的增强气凝胶组合物,具有用作电池的热控制构件和热屏障的有利性能,具有有利的绝缘性质,并且对火、燃烧和阻燃性质具有有利的反应。还提供了制备或生产这些增强气凝胶组合物的方法。在某些实施方式中,所述组合物具有用纤维增强并且包括一种或多种遮光添加剂的二氧化硅基气凝胶框架。



1. 一种热控制构件,包括:
至少一层纤维增强气凝胶组合物,所述纤维增强气凝胶组合物包含一种或多种添加剂,按所述纤维增强气凝胶组合物的重量计,所述添加剂以5%至20%的水平存在;
至少一种顺应性构件;和
热容性材料,所述热容性材料布置在所述纤维增强气凝胶组合物与所述顺应性构件之间;
其中,所述一种或多种添加剂包括火类添加剂、遮光剂或其组合,
其中,所述热容性材料具有0.5焦耳/克·摄氏度或更大的比热容,其中,所述至少一种顺应性构件包含选自由聚烯烃、聚氨酯、酚醛树脂、三聚氰胺、乙酸纤维素和聚苯乙烯所组成的组的可压缩材料。
2. 根据权利要求1所述的热控制构件,其中,按所述纤维增强气凝胶组合物的重量计,所述一种或多种添加剂以10%至20%的水平存在。
3. 根据权利要求1或权利要求2所述的热控制构件,其中,所述火类添加剂包括粘土材料。
4. 根据权利要求1或权利要求2所述的热控制构件,其中,所述遮光剂包括碳化硅。
5. 根据权利要求1或权利要求2所述的热控制构件,包含至少两层所述纤维增强气凝胶组合物。
6. 根据权利要求1或权利要求2所述的热控制构件,其中,所述热容性材料包括至少一个包含金属的层。
7. 根据权利要求1或权利要求2所述的热控制构件,其中,所述至少一种顺应性构件被布置在至少两层所述纤维增强气凝胶组合物之间。
8. 根据权利要求1或权利要求2所述的热控制构件,其中,所述纤维增强气凝胶组合物具有在1mm至5mm范围内的未压缩厚度。
9. 根据权利要求8所述的热控制构件,其中,所述纤维增强气凝胶组合物具有小于3mm的未压缩厚度。
10. 根据权利要求8所述的热控制构件,其中,所述纤维增强气凝胶组合物具有小于2mm的未压缩厚度。
11. 根据权利要求1或权利要求2所述的热控制构件,其中,所述纤维增强气凝胶组合物的所述气凝胶包含无机、有机、或无机/有机混合材料。
12. 根据权利要求1或权利要求2所述的热控制构件,其中,所述纤维增强气凝胶组合物是二氧化硅气凝胶组合物。
13. 根据权利要求1或权利要求2所述的热控制构件,其中,所述热控制构件具有在2mm至7mm范围内的未压缩厚度。
14. 根据权利要求1或权利要求2所述的热控制构件,还包括形成第一外表面或第二外表面中的至少一个的封装构件。
15. 根据权利要求1或权利要求2所述的热控制构件,其中,所述纤维增强气凝胶组合物包含封装构件。
16. 根据权利要求1或权利要求2所述的热控制构件,其中,所述纤维增强气凝胶组合物是蓬松有弹性的。

17. 根据权利要求1或权利要求2所述的热控制构件, 其中, 所述纤维增强气凝胶组合物相对于其未压缩厚度可压缩至少50%, 并且所述纤维增强气凝胶组合物具有足够的回弹性, 从而在压缩并释放后返回至其未压缩厚度的至少70%。

18. 一种电池模块, 包括:

第一电池单元和第二电池单元, 和

权利要求1或权利要求2所述的热控制构件, 其中, 所述热控制构件被布置在所述第一电池单元与所述第二电池单元之间。

19. 一种电池模块, 包括:

至少一个电池单元, 和

权利要求1或权利要求2所述的热控制构件, 其中, 所述热控制构件被布置在所述至少一个电池单元的表面上或被布置在所述电池模块的表面上。

20. 一种电池组, 包括:

至少一个电池单元, 和

权利要求1或权利要求2所述的热控制构件, 其中, 所述热控制构件被布置在所述至少一个电池单元的表面上或被布置在所述电池组的表面上。

21. 一种热控制构件, 包括:

顺应性层;

所述顺应性层上的第一纤维增强气凝胶层; 和

所述第一纤维增强气凝胶层上的第一热容性材料层;

其中, 所述顺应性层包括可压缩材料,

其中, 所述第一热容性材料层布置在所述第一纤维增强气凝胶层与所述顺应性层之间,

其中, 所述第一热容性材料层具有0.5焦耳/克·摄氏度或更大的比热容,

其中, 所述顺应性层包含选自由聚烯烃、聚氨酯、酚醛树脂、三聚氰胺、乙酸纤维素和聚苯乙烯所组成的组的可压缩材料。

22. 根据权利要求21所述的热控制构件, 还包括:

第二纤维增强气凝胶层; 和

第二热容性材料层,

其中, 所述第二热容性材料层具有0.5焦耳/克·摄氏度或更大的比热容,

其中, 所述顺应性层布置在所述第一纤维增强气凝胶层和所述第二纤维增强气凝胶层之间, 且所述第二热容性材料层布置在所述第二纤维增强气凝胶层与所述顺应性层之间。

23. 根据权利要求21所述的热控制构件, 其中, 所述顺应性层包括聚合物泡沫。

24. 根据权利要求22所述的热控制构件, 其中, 所述第一热容性材料层、所述第二热容性材料层或两者包括金属、石墨、导电聚合物或其组合。

25. 根据权利要求22所述的热控制构件, 还包括在所述第一纤维增强气凝胶层、所述第二纤维增强气凝胶层或两者内的热容性材料的粒子。

26. 根据权利要求22所述的热控制构件, 其中所述第一纤维增强气凝胶层、所述第二纤维增强气凝胶层或两者包括布置在所述纤维增强气凝胶层内的微粒气凝胶材料。

27. 根据权利要求22所述的热控制构件, 还包括共同封装所述顺应性层、所述第一纤维

增强气凝胶层、所述第二纤维增强气凝胶层、所述第一热容性材料层和所述第二热容性材料层的封装构件。

28. 根据权利要求27所述的热控制构件, 其中, 所述封装构件还包括允许空气流动的通气孔。

29. 根据权利要求28所述的热控制构件, 其中, 所述通气孔还包括微粒过滤器。

30. 根据权利要求28所述的热控制构件, 还包括封边, 且其中, 所述通气孔布置在所述封边内。

31. 根据权利要求22所述的热控制构件, 所述第一纤维增强气凝胶层、所述第二纤维增强气凝胶层或两者还包括添加剂, 其中, 所述添加剂包括火类添加剂、遮光剂或其组合。

32. 根据权利要求31所述的热控制构件, 其中, 所述遮光剂包括碳化硅, 且所述火类添加剂包括粘土材料。

33. 根据权利要求21所述的热控制构件, 其架构为非平面的三维形式。

34. 根据权利要求33所述的热控制构件, 其中, 所述非平面的三维形式包括圆柱体、弯管、半壳或袋。

热控制构件以及包含所述热控制构件的电池模块和电池组

[0001] 相关申请的引证

[0002] 本申请要求2019年12月2日提交的美国临时专利申请号62/942,495、2020年1月7日提交的美国临时专利申请号62/958,135、2020年7月24日提交的美国临时专利申请号63/056,527和2020年11月30日提交的美国专利申请序列号17/106,940的优先权权益,其各自通过引证以其整体合并于此,其中以本申请中对术语的任何定义为准。

技术领域

[0003] 本发明总体上涉及气凝胶技术。更具体地,本公开涉及包括气凝胶技术的热控制构件(heat control member)。在具体的实施方式中,本公开涉及用于分离电池单元(battery cell)或使电池组件绝缘(insulate,隔热,绝热)的包括气凝胶技术的高性能热控制构件。

背景技术

[0004] 低密度气凝胶材料被广泛认为是可获得的最佳固体绝缘体。气凝胶主要通过最小化传导(低结构性密度导致通过固体框架的能量传递的曲折路径)、对流(大孔隙体积和极小的孔径导致最小化的对流)和辐射(利用IR吸收或散射掺杂剂)起到绝缘体的作用。气凝胶可以用于广泛的应用,包含热绝缘和冷绝缘、隔音、电子电介质、航空、能量储存及生产以及过滤。此外,气凝胶材料显示出多种其它有趣的声学、光学、机械和化学性质,这使其广泛用于多种绝缘和非绝缘应用。

[0005] 适合于可靠地控制来自小空间中的发热部件的热流并为这些产品提供安全性和火焰蔓延防止的热绝缘是电子、工业和汽车技术领域中所需要的。在压缩时具有优异性能的热绝缘片材可以用于解决这些需要,例如,作为锂离子电池模块的隔板(separator,隔膜)。

[0006] 锂离子电池的安全标准包括火焰暴露测试。火焰暴露测试是一种使电池模块中的电池单元(cell)经历热失控,并且然后确定是否因热蔓延至其它电池单元,包括相邻电池单元而发生着火或破裂的测试方法。旨在阻挡热失控蔓延至相邻电池单元的安全设计通常包括在电池单元之间包含热绝缘性质优异的材料。

[0007] 绝缘材料的常规类型(如发泡体或纤维片材)可耐受高温,但具有相对较低的绝缘或保温能力。对于这些材料,必须增加绝缘材料的厚度以提供有效的热管理。然而,电池模块的空间要求限制了模块的尺寸以及模块内电池单元之间的空间。类似地,期望限制电池模块的总重量。因此,需要实现对热蔓延和火焰蔓延的抵抗,同时最小化用于提供必要热性质的材料的厚度和重量。需要不同类型的绝缘系统、材料和方法以提供有效的绝缘、保温和火焰蔓延防止。

[0008] 已知气凝胶材料的热阻值是其它常见类型的绝缘材料(例如,发泡体、玻璃纤维等)的约2至6倍。气凝胶可以提高有效的屏蔽和绝热性,且不会显著增加绝缘材料的厚度或增加额外的重量。已知气凝胶是一类具有低密度、开放室结构(open cell structure)、大表面面积和纳米级孔径的结构。

[0009] Steinke的美国专利公开号2012/0142802公开了填充有气凝胶粒子的开放室发泡体(open-cell foam)。Oikawa的美国专利公开号2019/0161909公开了一种包含无纺布和气凝胶的绝热片材。然而,这些文献并未公开具有用于分离电池单元的热控制构件或热屏障(thermal barrier)所期望的热、火、机械和疏水性质以及多种所期望的性质的组合的材料,或生产这些材料的方法。

[0010] 将期望单独地并且以一种或多种组合来提供在各方面(包括在压缩性(compressibility)、压缩弹性、顺应性、耐热性、疏水性、火反应等方面)具有改善性能的增强气凝胶组合物。参考本发明完成时作为整体的本领域技术,对于本发明领域的普通技术人员,如何可以克服现有技术的缺点并非是显而易见的。

[0011] 尽管已讨论了常规技术的某些方面以有助于本发明的公开,但申请人决不否认这些技术方面,并且据考虑所要求保护的发明可以涵盖本文所讨论的一个或多个常规技术方面。

[0012] 本发明可以解决现有技术中的一个或多个问题和缺陷。然而,据考虑可以证明本发明在解决多个技术领域中的其它问题和缺陷方面是有用的。因此,所要求保护的发明不应必须被视为受限于解决本文所讨论的任何具体问题或缺陷。

[0013] 在本说明书中,当提及或讨论知道的文献、动作或项目时,这种提及或讨论并非表示承认所知道的文献、动作或项目或它们的任意组合是在优先权日期可公开获得、已为公众所知的一般常识的一部分,或者另外根据适用的法律规定构成现有技术;或者已知与解决本说明书所涉及的任何问题的尝试有关。

发明内容

[0014] 对于改善的气凝胶组合物的长期存在但至今未实现的需求现已通过新型、有用且非显而易见的发明所满足。

[0015] 在一个一般方面,本公开提供了气凝胶组合物,例如,增强气凝胶组合物,其耐用且易于处理,对热蔓延和火焰蔓延具有有利的抗性,同时最小化所用材料的厚度和重量,并且还具有有利的压缩性、压缩弹性和顺应性性质。在另一个一般方面,本公开提供了热控制构件,其包括气凝胶组合物、增强气凝胶组合物或其组合。例如,根据本文所公开的方面的热控制构件可以包括至少一层气凝胶组合物或增强气凝胶组合物。对于另一个实例,根据本文所公开的方面的热控制构件可以包括多层气凝胶组合物或增强气凝胶组合物。

[0016] 在示例性方面,本公开提供了热控制构件,其包括气凝胶组合物。在某些实施方式中,热控制构件基本上是平面的且具有第一主外表面(first major outer surface)和第二主外表面。在示例性实施方式中,气凝胶组合物包括一种或多种添加剂。在一些实施方式中,添加剂可以按气凝胶组合物重量计以约5%至20%的水平存在。在一些实施方式中,添加剂可以按气凝胶组合物的重量计以约10%至20%的水平存在。在某些实施方式中,热控制构件具有小于约40mW/mK的导热率(thermal conductivity,热导率)。在示例性实施方式中,热控制构件包括多层气凝胶组合物。

[0017] 在另一个示例性方面,本公开提供了热控制构件,其包括至少一层气凝胶组合物、至少一种顺应性构件(at least one compliant member,至少一个顺应性构件)和热容性材料(thermally capacitive material,热容材料)。气凝胶组合物包括一种或多种添加

剂,所述添加剂以按气凝胶组合物重量计至少约5%至20%的水平存在。在一些实施方式中,添加剂可以按气凝胶组合物重量计以约10%至20%的水平存在。在示例性实施方式中,热控制构件包括多层气凝胶组合物。在一些实施方式中,将热容性材料布置在至少两层气凝胶组合物之间。热容性材料可以是比热容为至少约0.3J/(g·C)的任何材料。在一些实施方式中,提供热容的材料具有至少约0.5J/(g·C)的比热容。例如,热容性材料可以包括至少一个包含金属的层。在示例性实施方式中,至少一种顺应性构件可以包括可压缩材料,即可以压缩以减少其厚度,同时提供所期望的抗压强度的材料。例如,顺应性构件可以包括选自聚烯烃、聚氨酯、酚醛树脂(phenolics,酚醛塑料)、三聚氰胺、乙酸纤维素和聚苯乙烯组成的组的材料。可以将顺应性构件布置成邻近气凝胶组合物或热容性材料。在示例性实施方式中,顺应性构件位于至少两层气凝胶组合物之间。在一些实施方式中,将顺应性构件布置在气凝胶组合物层之间和热容性材料层之间。

[0018] 在一些实施方式中,热控制构件具有小于约30mW/mK或更小、小于约25mW/mK、小于约20mW/mK、小于约18mW/mK、小于约16mW/mK、小于约14mW/mK、小于约12mW/mK、小于约10mW/mK、小于约5mW/mK的导热率或处于上述导热率的任意组合之间的范围内的导热率。在示例性实施方式中,一种或多种添加剂包括火类添加剂(fire-class additive)。在示例性实施方式中,一种或多种添加剂包括遮光剂。在一些实施方式中,一种或多种添加剂包括火类添加剂和遮光剂的组合。例如,一种或多种添加剂可以包括粘土矿物,例如,高岭土。对于另一个实例,一种或多种添加剂可以选自由下述组成的组:碳化硼、硅藻土、锰铁氧体、MnO、NiO、SnO、Ag₂O、Bi₂O₃、炭黑、石墨、钛氧化物(titanium oxide,氧化钛)、铁钛氧化物(iron titanium oxide,氧化钛铁)、铝氧化物(aluminum oxide,氧化铝)、硅酸锆、锆氧化物(zirconium oxide,氧化锆)、铁(II)氧化物(iron(II) oxide,氧化铁(II))、铁(III)氧化物(iron(III) oxide,氧化铁(III))、二氧化锰、铁钛氧化物(钛铁矿)、铬氧化物(chromium oxide,氧化铬)、碳化硅、碳化钛、碳化钨或其混合物。在优选的实施方式中,一种或多种添加剂包括碳化硅。

[0019] 在示例性实施方式中,当第一主外表面暴露于650°C或更高的温度时,热控制构件在第二主表面处将120C或更低的温度维持至少约1分钟。在一些实施方式中,当第一主外表面暴露于650°C或更高的温度时,热控制构件在第二主外表面处将75C或更低的温度维持至少约30秒。在一些实施方式中,当第一主外表面暴露于650°C或更高的温度时,热控制构件在第二主外表面处将150C或更低的温度维持至少约90秒。在一些实施方式中,当第一主外表面暴露于650°C或更高的温度时,热控制构件在第二主外表面处将150C或更低的温度维持至少约90秒。在一些实施方式中,当第一主外表面暴露于650°C或更高的温度时,热控制构件在第二主外表面处将170C或更低的温度维持至少约90秒。在一些实施方式中,当第一主外表面暴露于650°C或更高的温度时,热控制构件在第二主外表面处将180°C或更低的温度维持至少约2分钟并且优选地至少约4分钟。

[0020] 在另一个实施方式中,当将热控制构件与具有多种配置和环境的其它组件一起集成到电动车辆系统中时,实现了这些热谱图。例如,可以将热控制构件集成到其中热控制构件及其它组件可能经受环境压力、温度和压缩(包括来自除空气以外的气体)的系统,如电池系统中。

[0021] 在示例性实施方式中,气凝胶组合物具有约1mm至约10mm范围内的未压缩厚度。例

如,气凝胶组合物可以具有约1mm至约5mm范围内的未压缩厚度。对于另一个实例,气凝胶组合物可以具有约2mm的未压缩厚度、约3mm的未压缩厚度或约4mm的未压缩厚度。

[0022] 在某些实施方式中,气凝胶组合物具有约0.60g/cm³或更低、约0.50g/cm³或更低、约0.40g/cm³或更低、约0.30g/cm³或更低、约0.25g/cm³或更低、约0.20g/cm³或更低、约0.18g/cm³或更低、约0.16g/cm³或更低、约0.14g/cm³或更低、约0.12g/cm³或更低、约0.10g/cm³或更低、约0.05g/cm³或更低、约0.01g/cm³或更低或位于这些值中任何两个之间的范围内的密度。在示例性实施方式中,气凝胶组合物具有小于约0.3g/cm³的密度。

[0023] 在示例性方面中,本公开提供了电池模块,其包括第一电池单元、第二电池单元和布置在至少第一电池单元和第二电池单元之间的根据本文所公开的实施方式的热控制构件。

[0024] 在示例性方面,本公开提供了电池模块或电池组,其包括至少一个电池单元和布置在电池单元或电池模块上,例如,至少一个电池单元的表面上或电池模块的表面上根据本文所公开的实施方式的热控制构件。例如,电池模块或电池组具有内表面和外表面。在某些实施方式中,热控制构件位于电池模块或电池组的内表面上。在某些实施方式中,热控制构件位于电池模块或电池组的外表面上。

[0025] 在示例性实施方式中,热控制构件包括气凝胶组合物。在一些实施方式中,热控制构件具有约25J/g至约225J/g范围内的能量吸收能力。

[0026] 在本文所公开的方面的实施方式中,气凝胶组合物可以包括增强材料。例如,增强材料包括纤维。例如,增强材料可以选自由下述组成的组:离散纤维、纺织材料、非纺织材料(non-woven material)、针状非纺织物(needled non-woven)、棉絮、网状物(web)、垫、毡及其组合。在一些实施方式中,增强材料包括开放室大孔框架(open-cell macroporous framework) (“OCMF”) 材料。例如,OCMF材料可以包括三聚氰胺基发泡体(melamine-based foam) 或氨基甲酸酯基聚合物发泡体(urethane-based polymer foam)。在其它实施方式中,增强材料可以包括纤维和OCMF材料的组合。

[0027] 在本文所公开的方面的实施方式中,热控制构件可以具有在约2mm至约10mm范围内的未压缩厚度。例如,热控制构件可以具有约2mm、约3mm、约4mm、约5mm、约6mm、约7mm、约8mm、约9mm、约10mm或位于任何上述厚度之间的范围内的未压缩厚度。在示例性实施方式中,热控制构件可以具有约2mm至约7mm范围内的未压缩厚度。

[0028] 在本文所公开的方面的一些实施方式中,热控制构件还可以包括形成第一或第二外表面中的至少一种的封装构件。例如,气凝胶组合物可以包括封装构件。例如,封装构件可以包括围绕气凝胶组合物和/或热控制构件的封装层或涂层。封装构件可以包括至少一个通气孔以允许空气流入和流出面板,并且在一些实施方式中,可以包括微粒过滤器以将微粒物质保留在封装构件内。

[0029] 在示例性实施方式中,热控制构件的气凝胶组合物是疏水性的。例如,气凝胶组合物具有小于约15wt%的液体水吸收。

[0030] 在示例性实施方式中,气凝胶组合物的气凝胶包含无机、有机或无机/有机混合材料(hybrid material,杂化材料)。例如,气凝胶组合物是二氧化硅气凝胶组合物。在某些实施方式中,气凝胶组合物包括烷基化二氧化硅。

[0031] 在某些实施方式中,气凝胶组合物是蓬松有弹性的(lofty)。出于本专利的目的,

将蓬松有弹性的气凝胶组合物定义为显示出体积和一定弹性(具有或不具有完整体积恢复)性质的气凝胶组合物。在某些实施方式中,蓬松有弹性的气凝胶组合物是(i)对于其原始或未压缩厚度可压缩至少50%,优选地至少65%并且最优选地至少80%的,和(ii)具有足够的弹性,从而在压缩几秒后它将恢复至其原始或未压缩厚度的至少70%,优选地至少75%并且最优选地至少80%。

[0032] 在一些实施方式中,增强材料可以包括增强体,其包括多层材料。例如,可以将多层材料粘合在一起。在示例性实施方式中,多层中的至少一层可以包括第一材料并且多层中的至少一个其它层可以包括第二材料。第一材料和第二材料可以具有相同或不同的材料性质。例如,第一材料可以比第二材料更可压缩。对于另一个实例,第一材料可以包括封闭室(closed cell)并且第二材料可以包括开放室。

[0033] 在本文所公开的方面的一些实施方式中,热控制构件可以包括多层。例如,热控制构件可以包括至少一层导热材料或包括导热材料,例如,层包括金属、碳、导热聚合物或其组合。如在这些实施方式的背景中所使用的,导热材料是指导热率大于气凝胶组合物的材料。在某些实施方式中,导热材料具有比气凝胶组合物大至少约一个数量级的导热性。在一些实施方式中,热控制构件可以包括多层气凝胶组合物。在某些实施方式中,热控制构件可以包括邻近于气凝胶组合物布置的至少一层导热材料。在某些实施方式中,热控制构件可以包括布置在气凝胶组合物的多个层中的至少两个之间的至少一层导热材料。在一些实施方式中,热控制构件可以包括布置在热控制构件的层内,例如,气凝胶组合物的层内的导热材料粒子。

[0034] 在示例性实施方式中,热控制构件可以包括提供热容(thermal capacitance)的材料或材料层(即热容性材料(thermally capacitive material)),例如,比热容为至少约0.3J/(g-C)的材料。在一些实施方式中,提供热容的材料具有至少约0.5J/(g-C)的比热容。例如,提供热容的材料可以包括金属,如铝、钛、镍、钢、铁或其组合。在一些实施方式中,热控制构件可以包括提供热容的材料的层或涂层。在一些实施方式中,热控制构件可以包括布置在热控制构件的层内,例如,气凝胶组合物的层内的提供热容的材料的粒子。在某些实施方式中,热控制构件可以包括邻近于气凝胶组合物布置的至少一层提供热容的材料。在某些实施方式中,热控制构件可以包括在气凝胶组合物的多个层中的至少两个之间布置的至少一层提供热容的材料。在示例性实施方式中,热控制构件可以包括导热性和热容性材料两者。例如,热控制构件可以包括提供热容和导热率两者的材料,例如,金属,如铝、钛、镍、钢、铁或其组合。对于另一个实例,热控制构件可以包括一种或多种不同的材料或材料层,其分别提供热容、导热率或它们的组合,例如,包括金属的层和包括导热聚合物的层。

[0035] 在一些实施方式中,可以在热控制构件的层之间使用导热膏以确保在这些层之间均匀且一致的导热性。如本文所使用的,导热膏是指多种材料,也称为导热化合物、导热脂(thermal grease)、热界面材料(TIM)、导热凝胶、散热贴、散热化合物和散热膏。例如,可以将导热膏层布置在气凝胶组合物和其它层,如包括导热或热容性材料的一层或多层之间。

[0036] 在本文公开的方面的实施方式中,组合物还可以包括至少一个覆面层(facing layer),如以下更详细地讨论的。例如,覆面层可以是选自自由聚合物片材、金属片材、纤维片材和织物片材组成的组的层。在示例性实施方式中,覆面层可以包括导热材料,提供热容的材料或它们的组合。在一些实施方式中,可以将覆面层连接至组合物,例如,通过选自下列

的粘合机制：气溶胶粘合剂、氨基甲酸酯基粘合剂、丙烯酸酯粘合剂、热熔粘合剂、环氧树脂、橡胶树脂粘合剂、聚氨酯复合粘合剂及其组合。在一些实施方式中，可以将覆面层通过非粘合机制连接至组合物，例如，选自由下列组成的组的机制：火焰胶合、缝合、密封袋、铆钉、钮扣、夹钳、包覆、支架及其组合。在一些实施方式中，任何上述粘合和非粘合机制的组合均可以用于将覆面层连接至组合物。在上述方面的一些实施方式中，热控制构件还可以包括至少一层导热材料或热容性材料。例如，至少一层导热或热容性材料可以包括金属、碳、导电聚合物或其组合。在一些实例中，至少一层包含碳的导电材料可以是高度取向的石墨材料，例如，热解石墨片材或类似的材料。

[0037] 在本文所公开的方面的实施方式中，一种或多种添加剂选自由下述组成的组：碳化硼、硅藻土、锰铁氧体、 MnO 、 NiO 、 SnO 、 Ag_2O 、 Bi_2O_3 、炭黑、石墨、钛氧化物、铁钛氧化物、铝氧化物、硅酸锆、锆氧化物、铁(II)氧化物、铁(III)氧化物、二氧化锰、铁钛氧化物(钛铁矿)、铬氧化物、碳化硅、碳化钛、碳化钨或其混合物。在某些实施方式中，一种或多种添加剂可以包括碳化硅。在具体的实施方式中，一种或多种添加剂不包括碳化硅的晶须或纤维。

[0038] 在一些实施方式中，气凝胶组合物还包括一种或多种其它添加剂。例如，一种或多种其它添加剂包括火类添加剂。在以上方面的这些或其它实施方式中，组合物是低可燃、不可燃、低易燃或不易燃的。在一些实施方式中，添加剂包括粘土矿物，例如，高岭土。在这些或其它实施方式中，一种或多种添加剂包括火类添加剂和遮光剂的组合。

[0039] 此外，使用渗透到多个实施方式中描述的增强材料中的气凝胶粒子基浆液或悬浮液实践本公开的多个实施方式的气凝胶材料或框架。可以使用通过在适合的溶剂中以多种凝胶前体渗透增强材料，并且随后使用多种方法，包括使用超临界流体，或在高温和环境压力或在亚临界压力下去除溶剂原位生产的非微粒气凝胶材料来实践本公开的多个实施方式。

[0040] 在单独的实施方式中，本公开包括热控制构件，其包括气凝胶组合物，例如，OCMF-增强或纤维-增强气凝胶组合物，其包含一种或多种或甚至全部上述特性和特征，包括多种组合及其制造方法。

[0041] 本文所公开的热屏障和气凝胶组合物的实施方式对于具有任何构造的电池的电池单元或电池组件，例如，软包电池单元、圆柱形电池单元、方形电池单元以及引入或包括任何这些电池单元的电池组和模块的分离、绝缘和保护是有用的。本文所公开的热屏障和气凝胶组合物在锂离子电池、固体电池以及其中分离、绝缘和保护是必需的任何其它储能装置或技术中是有用的。

[0042] 随着本公开的进行，本发明的这些和其它重要目标、优势和特性将变得清楚。

[0043] 因此，本发明包括将在下文的公开内容中举例说明的构造特性、元件组合和部件布置。

附图说明

[0044] 图1是显示根据本文所公开的某些实施方式的热控制构件控制时间与温度行为(behavior,性能)的图；

[0045] 图2是显示根据本文所公开的某些实施方式的热控制构件控制时间与温度行为的图；

- [0046] 图3是显示根据本文所公开的某些实施方式的热控制构件的应力与应变之间的关系图；
- [0047] 图4是显示根据本文所公开的某些实施方式的热控制构件控制时间与温度行为的图；
- [0048] 图5是根据本文所公开的某些实施方式的示例性热控制构件；
- [0049] 图6示意性显示了根据本文所公开的某些实施方式的热控制构件；
- [0050] 图7示意性显示了根据本文所公开的某些实施方式的热控制构件；
- [0051] 图7示意性显示了根据本文所公开的某些实施方式的热控制构件；
- [0052] 图8示意性显示了根据本文所公开的某些实施方式的热控制构件；
- [0053] 图9示意性显示了根据本文所公开的某些实施方式的热控制构件。

具体实施方式

[0054] 在以下优选实施方式的详细说明中,参考了附图,这些附图构成了其一部分,并且在这些附图中通过举例说明显示了可以实践本发明的具体的实施方式。应理解可以使用其它实施方式并且可以在不背离本发明的范围的情况下做出结构改变。

[0055] 除非上下文另外明确指明,否则如在本说明书和所附权利要求中所使用的,单数形式的“一个”、“一种”和“该”包括多个对象。除非上下文另外明确指明,否则如在本说明书和所附权利要求中所使用的,术语“或”一般地以其包括“和/或”的含义使用。

[0056] 如本文所使用的,“约”表示近似或接近,并且在所描述的数值或范围的背景中表示数值的 $\pm 5\%$ 。在一个实施方式中,术语“约”可以包括根据数值有效数字的常规圆整。另外,短语“约 X 至 Y”包括“约 X 至约 Y”。

[0057] 如本文所使用的,术语“组合物”和“复合材料”是可互换使用的。

[0058] 气凝胶是一类具有开放室的多孔材料,其包含相互连接的结构框架,具有整合在该框架内的相应的孔网络,以及在该孔网络内主要由气体,如空气组成的缝隙相(interstitial phase)。气凝胶通常的特征为低密度、高孔隙率、大表面积和小孔径。可以通过它们的物理及结构性质来区分气凝胶与其它多孔材料。

[0059] 在本公开的背景下,术语“气凝胶”或“气凝胶材料”是指一种凝胶,其包含相互连接的结构框架,具有整合在该框架内的相应相互连接的孔的相应网络和含有气体,如空气作为分散的缝隙介质;并且其特征可归因于气凝胶的以下物理和结构性质(根据氮气孔隙率测试): (a) 约2nm至约100nm范围的平均孔径, (b) 至少80%或更大的孔隙率和(c) 约100m²/g或更大的表面积。

[0060] 本公开的气凝胶材料因此包括满足前述段落中所述的定义要素的任何气凝胶或其它开放室材料;包括可以另外分类为干凝胶(xerogel)、冷冻凝胶(cryogel)、复凝胶(ambigel)、微孔材料等的材料。

[0061] 气凝胶材料还可以进一步以其它物理性质为特征,包括: (d) 约2.0mL/g或更大,具体地约3.0mL/g或更大的孔体积; (e) 约0.50g/cc或更低,具体地约0.3g/cc或更低,更具体地约0.25g/cc或更低的密度;和(f) 至少50%的总孔体积,其包括具有2至50nm之间孔径的孔(尽管本文所公开的实施方式包括含有孔径大于50nm的孔的气凝胶框架和组合物,如以下更详细地讨论的)。然而,对于作为气凝胶材料的化合物的表征,无需满足这些其它性质。

[0062] 在本公开的背景中,术语“创新性加工和提取技术(innovative processing and extraction techniques)”是指用气体,如空气替代湿凝胶材料中的液体缝隙相的方法,以这种方式导致了低孔坍塌和凝胶框架结构的低收缩。干燥技术,如环境压力蒸发通常在要蒸发或移除的缝隙相的液-气界面处引入强毛细管压力及其它传质限制。经由液体蒸发或移除所生成的强毛细管作用力可以在凝胶材料内造成显著的孔收缩和框架坍塌。在液体缝隙相提取期间,创新性加工和提取技术的使用降低了液体提取(也称为溶剂移除或干燥)期间毛细管作用力对凝胶的孔和框架的负面效果。

[0063] 在某些实施方式中,创新性加工和提取技术使用了近临界(near critical)或超临界(super critical)流体,或者近临界或超临界条件,以从湿凝胶材料中提取液体缝隙相。这可以通过在接近或高于该液体或液体混合物的临界点从凝胶移除液体缝隙相来实现。可以使用共溶剂和溶剂交换来优化近临界或超临界流体提取方法。

[0064] 在某些实施方式中,创新性加工和提取技术包括对凝胶框架的修饰以减少液-气界面处的毛细管压力和其它传质限制的不可逆作用。该实施方式可以包括用疏水剂或其它官能化剂处理凝胶框架,该疏水剂或其它官能化剂使得凝胶框架能够低于液体缝隙相的临界点进行液体提取期间承受或从任何坍塌力中恢复。该实施方式还可以包括官能性基团或框架元素的掺入,其提供了低于液体缝隙相的临界点进行液体提取期间承受或从坍塌力中恢复的足够高的框架模量(framework modulus)。

[0065] 在本公开的背景中,术语“框架”或“框架结构”是指形成材料的固体结构的相互连接的低聚物、聚合物或粒子的网络。在本公开的背景中,术语“气凝胶框架”或“气凝胶框架结构”是指形成凝胶或气凝胶的固体结构的相互连接的低聚物、聚合物或胶体粒子的网络。组成气凝胶框架结构的聚合物或粒子通常具有约100埃的直径。然而,本公开的框架结构还可以包括在材料,如凝胶或气凝胶内形成固体结构的具有所有直径尺寸的相互连接的低聚物、聚合物或胶体粒子的网络。此外,术语“二氧化硅基气凝胶”或“二氧化硅基气凝胶框架”是指一种气凝胶框架,其中二氧化硅占在凝胶或气凝胶内形成固体框架结构的低聚物、聚合物或胶体粒子(按重量计)的至少50%。

[0066] 在本公开的背景中,术语“气凝胶组合物”是指包括气凝胶材料作为复合材料的组分的任何复合材料。气凝胶组合物的实例包括但不限于纤维增强的气凝胶复合材料;包括添加剂元素,如遮光剂的气凝胶复合材料;通过开放室大孔框架增强的气凝胶复合材料;气凝胶-聚合物复合材料;和将气凝胶微粒、粒子、颗粒、珠粒或粉末掺入固体或半固体材料的复合材料,如与粘合剂、树脂、水泥、发泡体、聚合物或类似固体材料结合。通常在从本文所公开的多种凝胶材料中去除溶剂后获得气凝胶组合物。由此所获得的气凝胶组合物还可以进行其它加工或处理。还可以在溶剂去除(或液体提取或干燥)前,对多种凝胶材料进行本领域中另外已知或有用的其它加工或处理。

[0067] 在本公开的背景中,术语“单块(monolithic)”是指其中气凝胶材料或组合物中所包含的大部分气凝胶(以重量计)处于单一相互连接的气凝胶纳米结构的形式的气凝胶材料。单块气凝胶材料包括气凝胶材料,其初始形成为具有单一相互连接的凝胶或气凝胶纳米结构,但随后将其破碎、断裂或分裂成非单一气凝胶纳米结构。单块气凝胶材料不同于微粒气凝胶材料。术语“微粒气凝胶材料”是指气凝胶材料,其中在气凝胶材料中所包含的大部分气凝胶(以重量计)处于微粒、粒子、颗粒、珠粒或粉末的形式,其可以合并或压缩在一

起,但缺少单个粒子之间的相互连接的气凝胶纳米结构。

[0068] 在本公开的背景中,术语“湿凝胶”是指一种凝胶,其中相互连接的孔网络内的移动缝隙相主要由液体,如常规溶剂、液化气体,如液体二氧化碳或其组合组成。气凝胶通常需要先初步产生湿凝胶,随后进行创新性加工和提取以利用空气替换凝胶中的移动缝隙液体。湿凝胶的实例包括但不限于醇凝胶(alcogel)、水凝胶(hydrogel)、酮凝胶(ketogel)、碳凝胶(carbonogel)和本领域技术人员已知的任何其它湿凝胶。

[0069] 本公开的气凝胶组合物可以包含增强气凝胶组合物。在本公开的背景中,术语“增强气凝胶组合物”是指在气凝胶材料中包含增强相的气凝胶组合物,其中增强相不是该气凝胶框架本身的一部分。增强相可以是气凝胶材料提供提高的柔性、弹性、顺应性或结构稳定性的任何材料。熟知的增强材料的实例包括但不限于开放室大孔框架增强材料、封闭室大孔框架增强材料、开放室膜、蜂巢状增强材料、聚合物增强材料以及如离散纤维、纺织材料、非纺织材料、针状非纺织物、棉絮、网状物、垫和毡的纤维增强材料。

[0070] 在本公开的背景中,术语“纤维-增强气凝胶组合物”是指包含纤维增强材料作为增强相的增强气凝胶组合物。纤维增强材料的实例包括但不限于离散纤维、纺织材料、非纺织材料、棉胎、棉絮、网状物、垫、毡及其组合。纤维增强材料可以包括一系列材料,其包括但不限于:聚酯、聚烯烃对苯二甲酸酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚碳酸酯(实例为嫪索(Rayon)、尼龙)、棉花(例如,DuPont制造的莱卡(lycra))、碳(例如,石墨)、聚丙烯腈(PAN)、氧化的PAN、未碳化的经热处理的PAN(如SGL carbon生产的那些)、玻璃或纤维玻璃基材料(如S-玻璃、901玻璃、902玻璃、475玻璃、E-玻璃)、二氧化硅基纤维,如石英(例如,Saint-Gobain制造的石英纤维(Quartzel))、Q-毡(由Johns Manville生产)、Saffil(由Saffil生产)、Durablanket(由Unifrax生产)及其它二氧化硅纤维、Duraback(由Carborundum生产)、聚芳酰胺纤维,如Kevlar、Nomex、Sontera(均由DuPont生产)、Conex(由Taijin生产)、聚烯烃,如Tyvek(由DuPont生产)、Dyneema(由DSM生产)、Spectra(由Honeywell生产)、其它聚丙烯纤维,如Typar、Xavan(两者均由DuPont生产)、氟聚合物,如商品名为Teflon(由DuPont生产)的PTFE、Goretex(由W.L.GORE生产)、碳化硅纤维,如Nicalon(由COI Ceramics生产)、陶瓷纤维,如Nextel(由3M生产)、丙烯酸类聚合物、羊毛、丝绸、麻、皮革、麂皮的纤维、PBO-Zylon纤维(由Tyobo生产)、液晶材料,如Vectan(由Hoechst生产)、Cambrelle纤维(由DuPont生产)、聚氨酯、聚酰亚胺、木纤维、硼、铝、铁、不锈钢纤维及其它热塑性材料,如PEEK、PES、PEI、PEK、PPS。可以使用一种或多种技术生产玻璃或纤维玻璃基纤维增强材料。在某些实施方式中,期望使用梳理(carding)和交叉积层(cross-lapping)或空气成网(air-laid)法来制备它们。在示例性实施方式中,梳理及交叉积层的玻璃或纤维玻璃基纤维增强材料相较于空气成网材料提供了某些优势。例如,对于给定基重的增强材料,梳理及交叉积层的玻璃或纤维玻璃基纤维增强材料可以提供一致的材料厚度。在某些其它实施方式中,期望进一步以针穿刺该纤维增强材料,以在z方向上交织该纤维,以增强最终气凝胶组合物中的机械性质和其它性质。

[0071] 本公开的增强气凝胶组合物可以包括以开放室大孔框架材料增强的气凝胶组合物。在本公开的背景中,术语“开放室大孔框架”或“OCMF”是指一种多孔材料,其包括具有基本均一组成的相互连接的结构框架,具有整合在该框架内的相应的相互连接的孔网络;并且其特征为约10 μ m至约700 μ m范围内的平均孔径。这种平均孔径可以通过已知技术测量,

所述技术包括但不限于具有光学分析的显微镜。本公开的OCMF材料因此包括满足本段所描述的定义要素的任何开放室材料,包括可以另外分类为发泡体、发泡体样材料、大孔材料等的化合物。OCMF材料可以与包括相互连接的结构 of 框架的材料相区分,相互连接的结构在框架内具有空隙体积(void volume)并且不具有均一组成,如在纤维基质内具有空隙体积的纤维及粘合剂的集合。

[0072] 在本公开的背景中,术语“基本均一的组成”是指所提及的材料的组成的均一性在10%的容差内。

[0073] 在本公开的背景中,术语“OCMF-增强气凝胶组合物”是指包括开放室大孔框架材料作为增强相的增强气凝胶组合物。适合于在本公开中使用的OCMF材料包括但不限于由有机聚合物材料制成的OCMF材料。实例包括由聚烯烃、聚氨酯、酚醛树脂、三聚氰胺、乙酸纤维素和聚苯乙烯制成的OCMF材料。在本公开的背景中,术语“有机OCMF”是指具有主要由有机聚合物材料组成的框架的OCMF材料。在某些实施方式中,由三聚氰胺或三聚氰胺衍生物制成的OCMF材料也是优选的。在本公开的背景中,术语“三聚氰胺OCMF”或“三聚氰胺基OCMF”是指具有框架的有机OCMF材料,框架主要由衍生自三聚氰胺与缩合剂,如甲醛的反应的聚合物材料组成。在美国专利号8,546,457、4,666,948、和WO 2001/094436中提供了用于在本公开中使用的由三聚氰胺或三聚氰胺衍生物所制成的OCMF材料的实例。术语“无机OCMF”是指具有主要由无机材料所组成的框架的OCMF材料。无机OCMF的实例包括但不限于胶结材料(cementous material)、石膏和硅酸钙。

[0074] 在本公开的背景中,术语“发泡体”是指包括具有基本均一组成的相互连接的聚合物结构的框架的材料,其具有整合在该框架内的相应的孔的网络或集合,并且该材料通过将一部分气体以气泡形式分布在液体或树脂发泡体材料中而形成,从而当发泡体材料固化成固体结构时,使气泡保留为孔。通常,可以使用多种方法制造发泡体--参见,例如,美国专利号6,147,134、5,889,071、6,187,831、和5,229,429。本公开的发泡体材料因此包括满足本段中所描述的定义要素的任何材料,包括可以另外分类为OCMF材料、大孔材料等的化合物。如本公开中所定义的发泡体可以为热塑性、弹性体和热固性(硬质体(duromer))类型。

[0075] 该固体框架内的孔也可以被称为“室(cell)”。室可以通过室壁或膜分开,从而在多孔材料内形成一批独立的封闭孔。术语“封闭室(closed cell)”是指一种多孔材料,其中至少50%的孔体积[基本上]是经膜或壁所包围的受限的室。材料中的室也可以通过室开口而相互连接,从而在该材料内形成相互连接的开放孔的网络。术语“开放室(open cell)”是指一种多孔材料,其中至少50%的孔体积为开放室。开放室材料可以包括网状开放室材料、非网状开放室材料或其组合。网状材料是通过消除或刺穿多孔材料内的室膜的网状化方法所产生的开放室材料。网状材料通常具有高于非网状材料的开放室集中度,但往往更昂贵且更难生产。一般来说,没有多孔材料完全具有一种类型的室结构(开放室或封闭室)。可以使用多种方法制备多孔材料,包括美国专利号6,147,134、5,889,071、6,187,831、5,229,429、4,454,248、和美国专利申请号2007/0213417中所提供的发泡体生产方法。

[0076] 在本公开的背景中,术语“气凝胶毯(aerogel blanket)”或“气凝胶毯组合物”是指使用连续增强材料片材增强的气凝胶组合物。气凝胶毯组合物可以与使用不连续增强材料,如分离的增强材料团聚物或块增强的其它增强气凝胶组合物相区分。气凝胶毯组合物对于需要柔性的应用是特别有用的,因为它们是具有高度适形的并且可以像毯一样使用以覆盖

简单或复杂几何形状的表面,同时还保留了气凝胶优良的绝热性质。

[0077] 在本公开的背景中,术语“柔性的”及“柔性”是指气凝胶材料或组合物被弯曲或曲折而不会使宏观结构失效的能力。本公开的气凝胶组合物能够弯曲至少 5° 、至少 25° 、至少 45° 、至少 65° 或至少 85° ,且无宏观失效;和/或具有小于4英尺、小于2英尺、小于1英尺、小于6英寸、小于3英寸、小于2英寸、小于1英寸或小于1/2英寸的弯曲半径,且无宏观失效。同样地,术语“高柔性的”或“高柔性”是指能够弯曲至少 90° 和/或具有小于1/2英寸的弯曲半径且无宏观失效的气凝胶材料或组合物。此外,术语“分类的柔性的”和“分类为柔性的”是指可以根据ASTM C1101 (ASTM国际,西康舒霍肯 (West Conshohocken), PA) 分类为柔性的气凝胶材料或组合物。

[0078] 本公开的气凝胶组合物可以是柔性、高度柔性和/或分类的柔性的。本公开的气凝胶组合物也可以是可悬垂的 (drapable)。在本公开的背景中,术语“可悬垂的”和“可悬垂性”是指气凝胶材料或组合物以约4英寸或更小的曲率半径弯曲或曲折至 90° 或更大且无宏观失效的能力。根据本公开的某些实施方式的气凝胶材料或组合物是柔性的,从而组合物是非刚性的且可以应用于三维表面或物体并适形,或者可以预制为多种形状和构型以简化安装或应用。

[0079] 在本公开的背景中,术语“添加剂”或“添加剂元素”是指可以在气凝胶的生产之前、期间或之后添加至气凝胶组合物的材料。可以加入添加剂以改变或改善气凝胶中所期望的性质,或者抵消气凝胶中不期望的性质。添加剂通常在胶凝为前体液体之前、胶凝为过渡态材料期间或者在胶凝为固体或半固体材料之后加入气凝胶材料中。添加剂的实例包括但不限于在微纤维、填料、增强剂、稳定剂、增稠剂、弹性化合物、遮光剂、着色或染色化合物、辐射吸收化合物、辐射反射化合物、火类添加剂、腐蚀抑制剂、导热组分、提供热容的组分、相变材料、pH调节剂、氧化还原调节剂、HCN缓和剂、废气缓和剂、导电化合物、介电化合物、磁性化合物、雷达阻断组分、硬化剂、抗收缩剂以及本领域技术人员已知的其它气凝胶添加剂。在一些实施方式中,提供热容的组分可以包括具有至少约 $0.3\text{J}/(\text{g}\cdot\text{C})$ 的比热容的材料。在一些实施方式中,提供热容的材料具有至少约 $0.5\text{J}/(\text{g}\cdot\text{C})$ 的比热容。例如,提供热容的材料可以包括金属,如铝、钛、镍、钢、铁或其组合。在一些实施方式中,热控制构件可以包括提供热容的材料的层或涂层。在一些实施方式中,热控制构件可以包括布置在热控制构件层内提供热容的材料粒子。在某些实施方式中,热控制构件可以包括邻近于气凝胶组合物布置的至少一层提供热容的材料。在某些实施方式中,热控制构件可以包括在气凝胶组合物的多个层中的至少两个之间布置的至少一层提供热容的材料。

[0080] 在某些实施方式中,本文所公开的气凝胶组合物、增强气凝胶组合物和热控制构件可以在高温事件期间发挥作用,例如,在如本文所公开的高温事件期间提供热保护。高温事件的特征在于至少约 1cm^2 的面积上持续至少2秒的至少约 $25\text{kW}/\text{m}^2$ 、至少约 $30\text{kW}/\text{m}^2$ 、至少约 $35\text{kW}/\text{m}^2$ 或至少约 $40\text{kW}/\text{m}^2$ 的热通量。约 $40\text{kW}/\text{m}^2$ 的热通量与由典型火焰所产生的热通量有关 (Behavior of Charring Solids under Fire-Level Heat Fluxes; Milosavljevic, I., Suuberg, E.M.; NISTIR 5499; 1994年9月)。在特殊情况下,高温事件是在至少约 10cm^2 的面积上持续至少1分钟的约 $40\text{kW}/\text{m}^2$ 的热通量。

[0081] 在本公开的背景中,术语“导热率”和“TC”是指材料或组合物在材料或组合物的任一侧上的两个表面之间传递热的能力的测量值,其中两个表面之间具有温差。将导热率具

体测量为每单位时间和每单位表面积所传递的热能除以温差。它通常在SI单位中作为 $\text{mW}/\text{m}^2\cdot\text{K}$ (毫瓦/米²·开尔文) 记录。可以通过本领域中已知的测试方法确定材料的导热率,方法包括但不限于通过热流计设备用于稳态传热性质的测试方法 (ASTM C518, ASTM国际, 西康舒霍肯, PA); 通过防护热板设备用于稳态热通量测量和传热性质的测试方法 (ASTM C177, ASTM国际, 西康舒霍肯, PA); 用于管道绝缘的稳态传热性质的测试方法 (ASTM C335, ASTM国际, 西康舒霍肯, PA); 薄加热器导热率测试 (ASTM C1114, ASTM国际, 西康舒霍肯, PA); 用于导热电绝缘材料的传热性质的标准测试方法 (ASTM D5470, ASTM国际, 西康舒霍肯, PA); 通过防护热板和热流计方法的热阻测定 (EN 12667, 英国标准协会 (British Standards Institution), 英国); 或稳态热阻和相关性质的测定-防护热板设备 (ISO 8203, 国际标准化组织 (International Organization for Standardization), 瑞士)。由于不同方法可能导致不同结果,因此应理解在本公开的背景中并且除非另有明确说明,否则导热率的测量是根据ASTM C518标准 (通过热流计设备用于稳态传热性质的测试方法) 在约37.5°C的温度、在周围环境中的大气压力下以及在约2psi的压缩载荷下获得的。根据ASTM C518所报告的测量结果通常与根据EN 12667对压缩载荷进行任何相关调整的任何测量结果有利相关。在某些实施方式中,本公开的气凝胶材料或组合物的导热率为约40mW/mK或更小、约30mW/mK或更小、约25mW/mK或更小、约20mW/mK或更小、约18mW/mK或更小、约16mW/mK或更小、约14mW/mK或更小、约12mW/mK或更小、约10mW/mK或更小、约5mW/mK或更小或者处于这些值中任何两个之间的范围。

[0082] 导热率的测量也可以在约10°C的温度,在大气压力下,在压缩条件下获得。10°C时的导热率测量值通常比37.5°C时相应的导热率测量值低0.5-0.7mW/mK。在某些实施方式中,本公开的气凝胶材料或组合物在10°C时的导热率为约40mW/mK或更小、约30mW/mK或更小、约25mW/mK或更小、约20mW/mK或更小、约18mW/mK或更小、约16mW/mK或更小、约14mW/mK或更小、约12mW/mK或更小、约10mW/mK或更小、约5mW/mK或更小或处于这些值中任何两个之间的范围内。

[0083] 在本公开的背景中,术语“密度”是指每单位体积的气凝胶材料或组合物的质量的测量值。术语“密度”一般是指气凝胶材料的表观密度以及气凝胶组合物的体积密度。密度通常记为 kg/m^3 或 g/cc 。可以通过本领域中已知的方法确定气凝胶材料或组合物的密度,方法包括但不限于用于预制块和板型绝热体的尺寸和密度的标准测试方法 (ASTM C303, ASTM国际, 西康舒霍肯, PA); 用于毯或棉胎绝热体的厚度和密度的标准测试方法 (ASTM C167, ASTM国际, 西康舒霍肯, PA); 预制管道绝缘体的表观密度的测定 (EN 13470, 英国标准学会, 英国); 预制管道绝缘体的表观密度的测定 (ISO 18098, 国际标准化组织, 瑞士)。由于不同方法可能导致不同结果,因此应理解在本公开的背景中,除非另作说明,否则密度测量值是根据ASTM C167标准 (用于毯或棉胎绝热体的厚度和密度的标准测试方法) 在2psi的压缩下进行厚度测量所获得的。在某些实施方式中,本公开的气凝胶材料或组合物的密度为约0.60g/cc或更小、约0.50g/cc或更小、约0.40g/cc或更小、约0.30g/cc或更小、约0.25g/cc或更小、约0.20g/cc或更小、约0.18g/cc或更小、约0.16g/cc或更小、约0.14g/cc或更小、约0.12g/cc或更小、约0.10g/cc或更小、约0.05g/cc或更小、约0.01g/cc或更小或者处于这些值中任何两个之间的范围内。

[0084] 在本公开的背景中,术语“疏水性”是指气凝胶材料或组合物排斥水的能力的测量

值。

[0085] 气凝胶材料或组合物的疏水性可以根据液体水吸收(liquid water uptake)来表示。在本公开的背景中,术语“液体水吸收”是指气凝胶材料或组合物吸收或以其它方式保留液体水的潜能的测量值。液体水吸收可以表示为当在某些测量条件下暴露于液体水时,气凝胶材料或组合物所吸收或以其它方式保留的水的百分比(以重量计或体积计)。可以通过本领域中已知的方法确定气凝胶材料或组合物的液体水吸收,方法包括但不限于用于确定玻璃纤维绝热体的保水性(排斥性)的标准测试方法(ASTM C1511,ASTM国际,西康舒霍肯,PA);通过浸没绝热材料用于水吸收的标准测试方法(ASTM C1763,ASTM国际,西康舒霍肯,PA);用于建筑物应用的绝热体产品:通过部分浸没的短期水吸收的测定方法(EN 1609,英国标准学会,英国)。由于不同方法可能导致不同结果,因此除非另作说明,否则应理解在本公开的背景中,液体水吸收的测量值是根据ASTM C1511标准(用于确定玻璃纤维绝热体的保水性(排斥性)的标准测试方法)在环境压力和温度下获得的。在某些实施方式中,本公开的气凝胶材料或组合物可以具有约50wt%或更少、约40wt%或更少、约30wt%或更少、约20wt%或更少、约15wt%或更少、约10wt%或更少、约8wt%或更少、约3wt%或更少、约2wt%或更少、约1wt%或更少、约0.1wt%或更少或者处于这些值中任何两个之间的范围内的液体水吸收。相对于另一种气凝胶材料或组合物具有改善的液体水吸收的气凝胶材料或组合物将会相对于参考气凝胶材料或组合物具有较低的液体水吸收/保留百分比。

[0086] 气凝胶材料或组合物的疏水性可以水蒸汽吸收来表示。在本公开的背景中,术语“水蒸汽吸收”是指气凝胶材料或组合物吸收水蒸汽的潜能的测量值。水蒸汽吸收可以表示为当在某些测量条件下暴露于水蒸汽时,通过气凝胶材料或组合物所吸收或保留的水的百分比(以重量计)。可以通过本领域中已知的方法确定气凝胶材料或组合物的水蒸汽吸收,方法包括但不限于用于确定非覆面矿物纤维绝热体的水蒸汽吸附的标准测试方法(ASTM C1104,ASTM国际,西康舒霍肯,PA);用于建筑物应用的绝热产品:通过扩散确定长期水吸收(EN 12088,英国标准学会,英国)。由于不同方法可能导致不同结果,因此除非另作说明,否则应理解在本公开的背景中,水蒸汽吸收的测量值是根据ASTM C1104标准(用于确定非覆面矿物纤维绝热体的水蒸汽吸附的标准测试方法)在环境压力下,在49°C和95%湿度下进行24小时(根据ASTM C1104标准从96小时修改而来)所获得的。在某些实施方式中,本公开的气凝胶材料或组合物可以具有约50wt%或更少、约40wt%或更少、约30wt%或更少、约20wt%或更少、约15wt%或更少、约10wt%或更少、约8wt%或更少、约3wt%或更少、约2wt%或更少、约1wt%或更少、约0.1wt%或更少或者处于这些值中任何两个之间的范围内的水蒸汽吸收。相对于另一种气凝胶材料或组合物具有改善的水蒸汽吸收的气凝胶材料或组合物将会相对于参考气凝胶材料或组合物具有较低的水蒸汽吸收/保留百分比。

[0087] 气凝胶材料或组合物的疏水性可以通过测量水滴在与材料表面的界面处的平衡接触角来表示。本公开的气凝胶材料或组合物可以具有约90°或更大、约120°或更大、约130°或更大、约140°或更大、约150°或更大、约160°或更大、约170°或更大、约175°或更大或者处于这些值中任何两个之间的范围内的水接触角。

[0088] 在本公开的背景中,术语“燃烧热”、“HOC”和“ ΔH_c ”是指在材料或组合物的燃烧或放热分解中所释放的热能的量的测量值。燃烧热通常以每克气凝胶材料或组合物所释放的热能的卡路里(cal/g)记录,或者以每千克材料或组合物所释放的热能的百万焦耳(MJ/kg)

记录。可以通过本领域中已知的方法确定材料或组合物的燃烧热,方法包括但不限于用于产品防火测试的反应-总燃烧热(卡值)的测定(EN ISO 1716,国际标准化组织,瑞士;EN采用)。在本公开的背景中,除非另作说明,否则根据EN ISO 1716标准(用于产品防火测试的反应-总燃烧热(卡值)的测定)获得燃烧热的测量值。在某些实施方式中,本公开的气凝胶组合物可以具有约750cal/g或更少、约717cal/g或更少、约700cal/g或更少、约650cal/g或更少、约600cal/g或更少、约575cal/g或更少、约550cal/g或更少、约500cal/g或更少、约450cal/g或更少、约400cal/g或更少、约350cal/g或更少、约300cal/g或更少、约250cal/g或更少、约200cal/g或更少、约150cal/g或更少、约100cal/g或更少、约50cal/g或更少、约25cal/g或更少、约10cal/g或更少或处于这些值中任何两个之间的范围内的燃烧热。具有相对于另一种气凝胶组合物改善的燃烧热的气凝胶组合物将会相对于参考气凝胶组合物具有较低的燃烧热值。在本公开的某些实施方式中,通过将火类添加剂掺入气凝胶复合材料中来改善气凝胶复合材料的HOC。

[0089] 在本公开的背景中,使用在环境压力下,在空气中以25°C开始并以每分钟20°C的速率升温至1000°C所进行的测量来提及所有热分析和相关定义。因此,在测量和计算热分解起始(onset)、峰值放热温度、峰值吸热温度等方面,将必须考虑(或在这些条件下重新进行)这些参数的任何改变。在本公开的背景中,术语“热分解起始”和“ T_D ”是指材料或组合物内来自有机材料分解的快速放热反应出现时环境热的最低温度的测量值。可以使用热重分析法(TGA)测量材料或组合物内有机材料的热分解起始。材料的TGA曲线描绘了材料在暴露于环境温度升高时的重量损失(质量%),因此表示热分解。材料的热分解的起始可以与以下TGA曲线的切线的交点相关:与TGA曲线的基线相切的线,以及在与有机材料分解有关的快速放热分解事件期间在最大斜率点处与TGA曲线相切的线。在本公开的背景中,除非另作说明,否则使用本段落中所提供的TGA分析来获得有机材料的热分解起始的测量值。

[0090] 还可以使用差示扫描量热法(DSC)分析测量材料的热分解起始。材料的DSC曲线描绘了材料暴露于逐渐升高的环境温度时所释放的热能(mW/mg)。材料的热分解温度的起始可以与DSC曲线中 Δ mW/mg(热能输出的变化)最大增加处的点相关,因此表示从气凝胶材料的放热产生。在本公开的背景中,除非另外明确说明,否则使用如前述段落中进一步所定义的20°C/min的升温速率来获取使用DSC、TGA或两者的热分解起始的测量值。DSC和TGA分别为这种热分解起始提供类似的值,并且多数时候,同时进行测试,因此从两者获取结果。在某些实施方式中,本公开的气凝胶材料或组合物具有约300°C或更高、约320°C或更高、约340°C或更高、约360°C或更高、约380°C或更高、约400°C或更高、约420°C或更高、约440°C或更高、约460°C或更高、约480°C或更高、约500°C或更高、约550°C或更高、约600°C或更高或处于这些值中任何两个之间的范围内的热分解起始。在本公开的背景中,例如,第一组合物所具有的热分解起始高于第二组合物的热分解起始,这将被认为是第一组合物相对于第二组合物的改善。据本文所考虑,与不包括任何火类添加剂的组合物相比,当添加一种或多种火类添加剂时,组合物或材料的热分解起始升高。

[0091] 在本公开的背景中,术语“吸热分解起始”和“ T_{ED} ”是指材料或组合物内在来自分解或脱水的吸热反应出现时的环境热的最低温度的测量值。可以使用热重分析法(TGA)测量材料或组合物的吸热分解起始。材料的TGA曲线描绘了材料在暴露于环境温度升高时的重量损失(质量%)。材料的热分解起始可以与以下TGA曲线的切线的交点相关:与TGA曲线的

基线相切的线,以及在材料的快速吸热分解或脱水期间在最大斜率点处与TGA曲线相切的线。在本公开的背景中,除非另作说明,否则使用如本段落中所提供的TGA分析来获得材料或组合物的吸热分解起始的测量。

[0092] 在本公开的背景中,术语“炉温升高”和“ ΔT_R ”是指材料或组合物在热分解条件下的最高温度(T_{MAX})相对于该材料或组合物在热分解条件(通常为最终温度或 T_{FIN})下的基线温度之间的差的测量值。炉温升高通常记录为摄氏度或 $^{\circ}\text{C}$ 。可以通过本领域中已知的方法确定材料或组合物的炉温升高,方法包括但不限于用于建筑物和运输产品的防火测试的反应:非可燃性测试(EN ISO 1182,国际标准化组织,瑞士;EN采用)。在本公开的背景中,除非另作说明,否则根据与EN ISO 1182标准(用于建筑物和运输产品的防火测试的反应:非可燃性测试)相当的条件获得炉温升高的测量值。在某些实施方式中,本公开的气凝胶组合物可以具有约 100°C 或更低、约 90°C 或更低、约 80°C 或更低、约 70°C 或更低、约 60°C 或更低、约 50°C 或更低、约 45°C 或更低、约 40°C 或更低、约 38°C 或更低、约 36°C 或更低、约 34°C 或更低、约 32°C 或更低、约 30°C 或更低、约 28°C 或更低、约 26°C 或更低、约 24°C 或更低或处于这些值中任何两个之间的范围内的炉温升高。在高温下组成稳定性的背景中,例如,第一组合物的炉温升高低于第二组合物的炉温升高,这将被认为是第一组合物相对于第二组合物的改善。据本文所考虑,与不包括任何火类添加剂的组合物相比,当添加一种或多种火类添加剂时,组合物的炉温升高降低。

[0093] 在本公开的背景中,术语“火焰时间(flame time)”和“ $T_{\text{火焰}}$ ”是指材料或组合物在热分解条件下的持续火焰的测量值,其中“持续火焰”是指样本的可见部分上的任何部分持续5秒或更长时间的火焰持续性。火焰时间通常以秒或分钟记录。可以通过本领域中已知的方法确定材料或组合物的火焰时间,方法包括但不限于用于建筑物和运输产品的防火测试的反应:非可燃性测试(EN ISO 1182,国际标准化组织,瑞士;EN采用)。在本公开的背景中,除非另作说明,否则根据与EN ISO 1182标准(用于建筑物和运输产品的防火测试的反应:非可燃性测试)相当的条件获得火焰时间测量值。在某些实施方式中,本公开的气凝胶组合物具有约30秒或更少、约25秒或更少、约20秒或更少、约15秒或更少、约10秒或更少、约5秒或更少、约2秒或更少或处于这些值中任何两个之间的范围内的火焰时间。在本文的背景中,例如,第一组合物的火焰时间比第二组合物的火焰时间短,这将被认为是第一组合物相对于第二组合物的改善。据本文所考虑,与不包括任何火类添加剂的组合物相比,当添加一种或多种火类添加剂时,组合物的火焰时间缩短。

[0094] 在本公开的背景中,术语“质量损失(mass loss)”和“ ΔM ”是指在热分解条件下损失或燃烧掉的材料、组合物或复合材料的量的测量值。质量损失通常记录为重量百分比或wt%。可以通过本领域中已知的方法确定材料、组合物或复合材料的质量损失,方法包括但不限于用于建筑物和运输产品的防火测试的反应:非可燃性测试(EN ISO 1182,国际标准化组织,瑞士;EN采用)。在本公开的背景中,除非另作说明,否则根据与EN ISO 1182标准(用于建筑物和运输产品的防火测试的反应:非可燃性测试)相当的条件获得质量损失的测量值。在某些实施方式中,本公开的气凝胶组合物可以具有约50%或更少、约40%或更少、约30%或更少、约28%或更少、约26%或更少、约24%或更少、约22%或更少、约20%或更少、约18%或更少、约16%或更少或处于这些值中任何两个之间的范围内的质量损失。在本文的背景中,例如,第一组合物的质量损失小于第二组合物的质量损失,这将被认为是第一

组合物相对于第二组合物的改善。据本文所考虑,与不包括任何火类添加剂的组合物相比,当添加一种或多种火类添加剂时,组合物的质量损失减小。

[0095] 在本公开的背景中,术语“峰值放热温度”是指来自分解的放热热释放最大时的环境热的温度的测量值。可以使用TGA分析、差示扫描量热法(DSC)或其组合来测量材料或组合物的峰值放热温度。DSC和TGA分别将为峰值放热温度提供类似的值,并且在多数时候,同时进行测试,因此从两者获得结果。在典型的DSC分析中,将热流相对于上升温度作图,并且峰值放热温度是在该曲线中出现最高峰值时的温度。在本公开的背景中,除非另作说明,否则使用如本段落中所提供的TGA分析来获得材料或组合物的峰值放热温度的测量。

[0096] 在吸热材料的背景中,术语“峰值吸热温度”是指在来自分解的吸热热吸收最小时的环境热的温度的测量值。可以使用TGA分析、差示扫描量热法(DSC)或其组合来测量材料或组合物的峰值吸热温度。在典型的DSC分析中,将热流相对于上升温度作图,并且峰值吸热温度是在该曲线中出现最低峰值时的温度。在本公开的背景中,除非另作说明,否则使用如本段落中所提供的TGA分析来获得材料或组合物的峰值吸热温度的测量。

[0097] 在本公开的背景中,术语“低可燃性”和“低可燃的”是指满足以下性质的组合的材料或组合物:i) 50°C或更小的炉温升高;ii) 20秒或更少的火焰时间;和iii) 50wt%或更少的质量损失。在本公开的背景中,术语“不可燃性”和“不可燃的”是指满足以下性质的组合的材料或组合物:i) 40°C或更少的炉温升高;ii) 2秒或更少的火焰时间;和iii) 30wt%或更少的质量损失。如本文所描述的,据考虑当包括一种或多种火类添加剂时,组合物的可燃性(例如,炉温升高、火焰时间和质量损失的组合)降低。

[0098] 在本公开的背景中,术语“低燃烧性”和“低燃烧的”是指总燃烧热(HOC)小于或等于3MJ/kg的低可燃性材料或组合物。在本公开的背景中,术语“非燃烧性”和“非燃烧的”是指燃烧热(HOC)小于或等于2MJ/kg的非可燃性材料或组合物。如本文所描述的,据考虑当包括一种或多种火类添加剂时,组合物的HOC降低。

[0099] 将气凝胶描述为最通常地由相互连接的低聚物、聚合物或胶体粒子所组成的相互连接的结构框架。气凝胶框架可以由一系列前体材料制成,其包括无机前体材料(如在生产二氧化硅基气凝胶(silica-based aerogel)中所使用的前体);有机前体材料(在生产碳基气凝胶中所使用的这些前体);混合无机/有机前体材料;及其组合。在本公开的背景中,术语“汞齐(amalgam)气凝胶”是指由两种或更多种不同的凝胶前体的组合所产生的气凝胶;相应的前体称为“汞齐前体”。

[0100] 无机气凝胶通常由金属氧化物或金属醇盐材料形成。金属氧化物或金属醇盐材料可以基于可以形成氧化物的任何金属的氧化物或醇盐。这些金属包括但不限于硅、铝、钛、锆、钪、钇、钒、铈等。无机二氧化硅气凝胶通常通过二氧化硅基醇盐(silica-based alkoxide)(如四乙氧基硅烷)的水解和缩合或通过硅酸或水玻璃的胶凝来制备。用于二氧化硅基气凝胶合成的其它相关无机前体材料包括但不限于金属硅酸盐,如硅酸钠或硅酸钾、烷氧基硅烷、部分水解的烷氧基硅烷、四乙氧基硅烷(TEOS)、部分水解的TEOS、TEOS的缩聚物、四甲氧基硅烷(TMOS)、部分水解的TMOS、TMOS的缩聚物、四正丙氧基硅烷、四正丙氧基硅烷的部分水解和/或缩聚物、聚乙基硅酸盐、部分水解的聚乙基硅酸盐、单体烷基烷氧基硅烷、双三烷氧基烷基或芳基硅烷、多面体倍半硅氧烷(polyhedral silsesquioxane)或其组合。

[0101] 在本公开的某些实施方式中,可以将预水解的TEOS,如Silbond H-5 (SBH5, Silbond Corp) (其以约1.9-2的水/二氧化硅比例水解)用作可商购的或者可以在掺入胶凝过程之前进一步水解。部分水解的TEOS或TMOS,如聚乙基硅酸盐 (Silbond 40) 或聚甲基硅酸盐也可以用作可商购的或者可以在掺入胶凝过程之前进一步水解。

[0102] 无机气凝胶也可以包括含有至少一个疏水基团的凝胶前体,如烷基金属醇盐、环烷基金属醇盐和芳基金属醇盐,其可以赋予或改善凝胶中的某些性质,如稳定性和疏水性。无机二氧化硅气凝胶可以具体地包括疏水性前体,如烷基硅烷或芳基硅烷。疏水性凝胶前体可以用作主要前体材料以形成凝胶材料的框架。然而,在形成汞齐气凝胶时,疏水性凝胶前体更通常与简单的金属醇盐结合以用作共前体。用于二氧化硅基气凝胶合成的疏水性无机前体材料包括但不限于三甲基甲氧基硅烷 (TMS)、二甲基二甲氧基硅烷 (DMS)、甲基三甲氧基硅烷 (MTMS)、三甲基乙氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷 (DMDS)、甲基三乙氧基硅烷 (MTES)、乙基三乙氧基硅烷 (ETES)、二乙基二乙氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷 (DMDDES)、乙基三乙氧基硅烷、丙基三甲氧基硅烷、丙基三乙氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷 (PhTES)、六甲基二硅氮烷以及六乙基二硅氮烷等。可以使用任何上述前体的任何衍生物,并且具体地,可以将其它化学基团的某些聚合物添加或交联到上述前体的一种或多种中。

[0103] 还可以处理气凝胶以赋予或改善疏水性。可以将疏水性处理应用于溶胶-凝胶溶液、液体提取前的湿凝胶或液体提取后的气凝胶。疏水性处理在金属氧化物气凝胶,如二氧化硅气凝胶的生产中尤其普遍。将在下文中更详细地讨论凝胶的疏水性处理的实例,具体地在处理二氧化硅湿凝胶的背景中。然而,本文所提供的具体实例和说明不意欲将本公开的范围限制在疏水性处理程序或气凝胶基质的任何具体类型。本公开可以包括本领域技术人员已知的任何凝胶或气凝胶,以及湿凝胶形式或干气凝胶形式的气凝胶的疏水性处理的相关方法。

[0104] 通过使凝胶上的羟基部分,如存在于硅胶框架上的硅烷醇基 (Si-OH) 与疏水剂的官能性基团反应来进行疏水性处理。所得反应将该硅烷醇基和该疏水剂转化为该硅胶框架上的疏水基团。疏水剂化合物可以根据以下反应与凝胶上的羟基反应: R_NMX_{4-N} (疏水剂) + MOH (硅烷醇) $\rightarrow$ MOMR_N (疏水基团) + HX。疏水性处理可以在硅胶的外部宏观表面上进行,也可以在凝胶的多孔网络内的内孔表面上进行。

[0105] 凝胶可以浸没在疏水剂与任选的疏水性处理溶剂的混合物中,疏水剂在疏水性处理溶剂中可溶,且疏水性处理溶剂也与湿凝胶中的凝胶溶剂可混溶。可以使用多种疏水性处理溶剂,包括溶剂,如甲醇、乙醇、异丙醇、二甲苯、甲苯、苯、二甲基甲酰胺以及己烷。液态或气态形式的疏水剂也可以直接与凝胶接触以赋予疏水性。

[0106] 疏水性处理方法可以包括混合或搅拌,以帮助疏水剂渗透湿凝胶。疏水性处理方法也可以包括改变其它条件,如温度与pH以进一步增强和优化处理反应。反应完成后,清洗湿凝胶以去除未反应的化合物和反应副产物。

[0107] 用于气凝胶的疏水性处理的疏水剂通常是具有式: R_NMX_{4-N} 的化合物;其中M为金属;R为疏水性基团,如CH₃、CH₂CH₃、C₆H₅或类似的疏水性烷基、环烷基或芳基部分;并且X为卤素,通常为Cl。疏水剂的具体实例包括但不限于三甲基氯硅烷 (TMCS)、三乙基氯硅烷 (TECS)、三苯基氯硅烷 (TPCS)、二甲基氯硅烷 (DMCS)、二甲基二氯硅烷 (DMDCS) 等。疏水剂也

可以具有式： $Y(R_3M)_2$ ；其中M为金属；Y为桥连基团，如NH或O；并且R为疏水性基团，如 CH_3 、 CH_2CH_3 、 C_6H_5 或类似的疏水性烷基、环烷基或芳基部分。这些疏水剂的具体实例包括但不限于六甲基二硅氮烷[HMDZ]以及六甲基二硅氧烷[HMSO]。疏水剂还可以包括具有式： R_NMV_{4-N} 的化合物，其中V是除卤素以外的反应性基团或离去基团。这些疏水剂的具体实例包括但不限于乙烯基三乙氧基硅烷以及乙烯基三甲氧基硅烷。

[0108] 本公开的疏水性处理也可以在凝胶中的液体的去除、交换或干燥期间进行。在具体的实施方式中，疏水性处理可以在超临界流体环境(如但不限于超临界二氧化碳)中进行，并且可以与干燥或提取步骤结合。

[0109] 在本公开的背景中，术语“疏水键合硅(hydrophobic-bound silicon)”是指凝胶或气凝胶的框架内的硅原子，所述凝胶或气凝胶包含与硅原子共价键合的至少一个疏水性基团。疏水键合硅的实例包括但不限于凝胶框架内的二氧化硅基团中的硅原子，该凝胶框架由包含至少一个疏水性基团的凝胶前体(如MTES或DMDS)形成。疏水键合硅也可以包括但不限于用疏水剂(如HMDZ)处理的凝胶框架中或凝胶表面上的硅原子，以通过在组合物中引入其它疏水性基团来赋予或改善疏水性。本公开的疏水性基团包括但不限于甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、辛基、苯基或本领域技术人员已知的其它取代或未取代的疏水性有机基团。在本公开的背景中，术语“疏水性基团”、“疏水性有机材料”和“疏水性有机含量(hydrophobic organic content, 疏水性有机内容物)”具体排除了凝胶材料框架上易于可水解的有机硅键合烷氧基，它是有机溶剂和硅烷醇基之间的反应产物。这些排除的基团通过NMR分析与该基团的疏水性有机含量是可区分的。可以使用NMR光谱分析气凝胶中所含的疏水键合硅的量，如CP/MAS²⁹Si固态NMR。气凝胶的NMR分析允许对M型疏水键合硅(单官能二氧化硅，如TMS衍生物)；D型疏水键合硅(双官能二氧化硅，如DMDS衍生物)；T型疏水键合硅(三官能二氧化硅，如MTES衍生物)；和Q型硅(四官能二氧化硅，如TEOS衍生物)进行表征和相对定量。NMR分析也可以通过使特定类型的疏水键合硅分类为亚型(如将T型疏水键合硅分类为T¹种，T²种和T³种)来用于分析气凝胶中所含的疏水键合硅的键合化学性质。与二氧化硅材料的NMR分析有关的具体细节可见于Geppi等人的文章“Applications of Solid-State NMR to the Study of Organic/Inorganic Multicomponent Materials”，具体地7-9页(Appl. Spec. Rev. (2008), 44-1:1-89)，其根据具体引用的页面作为参考并入本文。

[0110] CP/MAS²⁹Si NMR分析中，疏水键合硅的表征可以基于以下化学位移峰(chemical shift peak)：M¹(30至10ppm)；D¹(10至-10ppm)、D²(-10至-20ppm)；T¹(-30至-40ppm)、T²(-40至-50ppm)、T³(-50至-70ppm)；Q²(-70至-85ppm)、Q³(-85至-95ppm)、Q⁴(-95至-110ppm)。这些化学位移峰是近似和示例性的，不意欲是限制性的或确定的。可归因于材料内多种硅种类的精确化学位移峰可以取决于材料的具体化学组成，并且一般地可以通过本领域技术人员实施常规实验和分析来解释。

[0111] 在本公开的背景中，术语“疏水性有机含量”或“疏水物含量”或“疏水性含量”是指与气凝胶材料或组合物中的框架键合的疏水性有机材料的量。气凝胶材料或组合物的疏水性有机含量可以表示为气凝胶框架上的疏水性有机材料的量相对于气凝胶材料或组合物中的材料总量的重量百分比。疏水性有机含量可以通过本领域技术人员基于在生产气凝胶材料或组合物中所使用的材料的性质和相对浓度来计算。也可以使用主题材料的热重分析

法 (TGA) 来测量疏水性有机含量, 优选地可以在氧气气氛中进行 (尽管在替代气体环境下进行 TGA 也是有用的)。具体地, 气凝胶中疏水性有机材料的百分比可以与 TGA 分析期间经受燃烧加热温度时疏水性气凝胶材料或组合物的重量损失百分比相关联, 并针对 TGA 分析期间的水份损失、残余溶剂损失和易于可水解的烷氧基损失做出调整。其它替代技术, 如差示扫描量热法、元素分析 (特别是碳)、色谱技术、核磁共振光谱法以及本领域技术人员已知的其它分析技术可以用于测量和确定本公开的气凝胶组合物中的疏水物含量。在某些情况下, 已知技术的组合对于确定本公开的气凝胶组合物的疏水物含量可以是有用的或必需的。

[0112] 本公开的气凝胶材料或组合物可以具有 50wt % 或更低、40wt % 或更低、30wt % 或更低、25wt % 或更低、20wt % 或更低、15wt % 或更低、10wt % 或更低、8wt % 或更低、6wt % 或更低、5wt % 或更低、4wt % 或更低、3wt % 或更低、2wt % 或更低、1wt % 或更低或者处于这些值中任何两个之间的范围内的疏水性有机含量。

[0113] 术语“燃料含量”是指气凝胶材料或组合物中可燃材料的总量, 其可以与 TGA 或 TG-DSC 分析期间经受燃烧加热温度时气凝胶材料或组合物中的重量损失的总百分比相关联, 并针对水分损失做出调整。气凝胶材料或组合物的燃料含量可以包括疏水性有机含量以及其它可燃的残余醇溶剂、填充材料、增强材料和易于可水解的烷氧基。

[0114] 有机气凝胶一般由碳基聚合物前体形成。这些聚合物材料包括但不限于间苯二酚甲醛 (RF)、聚酰亚胺、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸酯低聚物、聚氧化烯、聚氨酯、多酚、聚丁二烯、三烷氧基硅烷基封端的聚二甲基硅氧烷、聚苯乙烯、聚丙烯腈、聚糠醛 (polyfurfural)、三聚氰胺-甲醛、甲酚甲醛、苯酚-糠醛、聚醚、聚醇、聚异氰酸酯、聚羟基苯、聚乙烯醇二醛、聚氰尿酸酯、聚丙烯酰胺、多种环氧树脂、琼脂、琼脂糖、壳聚糖及其组合。作为一个实例, 有机 RF 气凝胶通常在碱性条件下由间苯二酚或三聚氰胺与甲醛的溶胶-凝胶聚合制成。

[0115] 有机/无机混合气凝胶主要由有机修饰的二氧化硅 (“有机-无机硅氧烷 (ormosil)”) 气凝胶组成。这些有机-无机硅氧烷材料包括与二氧化硅网络共价键合的有机组分。有机-无机硅氧烷通常通过有机修饰的硅氧烷、 $R-Si(OR)_3$ 与常规醇盐前体 $Y(OR)_4$ 的水解和缩合形成。在这些式中, X 可以表示例如 CH_3 、 C_2H_5 、 C_3H_7 、 C_4H_9 ; Y 可以表示例如 Si、Ti、Zr 或 Al; 并且 R 可以是任何有机片段, 如甲基、乙基、丙基、丁基、异丙基、甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯、乙烯基、环氧化物等。有机-无机硅氧烷气凝胶中的有机组分也可以散布在整个二氧化硅网络中或者化学键合至二氧化硅网络。

[0116] 在本公开的背景中, 术语“有机-无机硅氧烷”涵盖了上述材料以及其它有机修饰的材料, 有时称为“有机改良型陶瓷 (ormocers)”。有机-无机硅氧烷通常用作涂层, 其中例如通过溶胶-凝胶法将有机-无机硅氧烷膜浇注在基材上。本公开的其它有机-无机混合气凝胶的实例包括但不限于二氧化硅-聚醚、二氧化硅-PMMA、二氧化硅-壳聚糖、碳化物、氮化物以及上述有机和无机气凝胶形成化合物的其它组合。公开的美国专利申请 20050192367 (第 [0022] - [0038] 以及 [0044] - [0058] 段) 包括这些混合有机-无机材料的教导内容, 并且根据各个引用的部分和段落将其作为参考并入本文。

[0117] 在某些实施方式中, 本公开的气凝胶是主要由预聚合的二氧化硅前体, 优选地以低聚物形成的无机二氧化硅气凝胶, 或在醇溶剂中由硅醇盐所形成的水解硅酸酯。在某些实施方式中, 这些预聚合的二氧化硅前体或水解的硅酸酯可以由其它前体或硅酸酯, 如烷

氧基硅烷或水玻璃原位形成。然而,可以用本领域技术人员已知的任何其它气凝胶组合物作为整体实践本公开,并且本公开不局限于任一种前体材料或前体材料的汞齐混合物。

[0118] 如上所述,根据本公开的实施方式的气凝胶组合物提供了压缩性、压缩弹性和顺应性的有利性质。当用作电池模块内电池单元之间的隔板时,使用气凝胶组合物所形成的绝热片材可以提供抗压缩变形的能力,以适应电池充电/放电循环期间因活性材料的降解和溶胀而引起的电池单元的膨胀。在电池模块的初始组装期间,通常将1MPa或更小的相对低的负荷施加于电池单元的隔板材料,例如,本文所公开的增强气凝胶组合物。当电池模块内的电池单元在充电/放电循环期间膨胀和/或溶胀时,可以将最高约5MPa的负荷施加于电池单元隔板材料,例如,本文所公开的增强气凝胶组合物。因此,电池单元隔板材料的压缩性、压缩弹性和顺应性是重要的性质。

[0119] 在示例性方面,本公开提供了包括气凝胶组合物的热控制构件,其中热控制构件在约25kPa下显示出小于约25%的压缩性。任选地,在压缩释放时,热控制构件可以具有足够的弹性以返回其原始厚度的至少约80%、75%、65%、60%或50%。在一些实施方式中,热控制构件在约25kPa至约35kPa范围内显示出小于约25%的压缩性,并且优选地在约50kPa下显示出小于约50%的压缩性。在一些实施方式中,热控制构件在约50kPa下显示出约25%至约50%范围内的压缩性。在示例性实施方式中,热控制构件在约245kPa下显示出小于约80%的压缩性,例如,在约235kPa下显示出小于约70%的压缩性。在示例性实施方式中,热控制构件在约345kPa下显示出小于约70%的压缩性。当热控制构件被压缩时,包括增强气凝胶组合物的热控制构件的导热率优选地保持在小于约25mW/m*K。

[0120] 如以上所讨论的,根据本公开的实施方式的气凝胶组合物可以包括含有大孔的气凝胶框架。不受任何具体操作理论的束缚,气凝胶框架内大孔的存在可以允许气凝胶组合物,例如,增强气凝胶组合物压缩,同时保持或甚至改善热性质,例如,降低导热率。例如,可以通过压缩组合物使大孔变形、压碎或以其它方式减小尺寸,借此使组合物的厚度在负荷下减小。然而,随着大孔变形,它们实际上变成较小的孔。因此,随着大孔变形,气凝胶框架内的热传递路径可以更加曲折,借此改善热性质,例如,降低导热率。在本公开的背景中,“介孔”是平均孔径在约2nm至约50nm范围内的孔。气凝胶框架通常为介孔(即主要包括平均直径在约2nm至约50nm范围内的孔)。在某些实施方式中,本公开的气凝胶组合物的气凝胶框架可以包括大孔。在本公开的背景中,“大孔”是平均孔径大于约50nm的孔。气凝胶框架可以包括大孔和介孔两者。例如,气凝胶框架的孔体积的至少10%可以由大孔组成,气凝胶框架的孔体积的至少5%可以由大孔组成,气凝胶框架的孔体积的至少75%可以由大孔组成,气凝胶框架的孔体积的至少95%可以由大孔组成,或气凝胶框架的孔体积的100%可以由大孔组成。在一些具体的实施方式中,气凝胶框架可以是气凝胶框架,从而其大部分孔体积由大孔组成。在一些情况下,大孔气凝胶框架也可以包括微孔和/或介孔。在一些实施方式中,气凝胶框架中孔的平均孔径(直径)可以大于50nm、大于50nm至5000nm、250nm至2000nm、500nm至2000nm、500nm至1400nm或1200nm。在某些实施方式中,平均孔径可以是直径大于50nm、大于50nm至1000nm、优选100nm至800nm、更优选250nm至750nm。

[0121] 在一些实施方式中,气凝胶框架内孔径的变化可以均匀地分布在整个气凝胶框架中。例如,在整个气凝胶框架中,平均孔径可以基本相同。

[0122] 在其它实施方式中,气凝胶框架内孔径的变化可以不均匀地(heterogeneously)

分布在整个气凝胶框架中。例如,在气凝胶框架的某些区域中平均孔径可以不同。在某些示例性实施方式中,在气凝胶框架的上表面、下表面或上表面和下表面两者的区域中,平均孔径可以更大。例如,大孔可以分布在组合物内,从而大孔与介孔的比例在上表面大于在下表面,在下表面大于在上表面,或在上表面和下表面两者大于上表面和下表面之间的中间区。对于另一个实例,大孔可以分布在组合物内,从而大孔与介孔的比例在上表面附近大于在下表面附近,在下表面附近大于在上表面附近,或在上表面和下表面两者附近大于上表面和下表面之间的中间区。在其它实施方式中,在气凝胶框架的上表面和下表面之间的中间区中,平均孔径可以更大。

[0123] 大孔可以在气凝胶组合物的生产期间形成。例如,可以在向凝胶组合物转变期间在凝胶前体材料中引起大孔的形成。在一些实施方式中,可以通过引起例如凝胶前体溶液的亚稳态分解来形成大孔。对于另一个实例,可以通过添加一种或多种发泡剂来引起大孔的形成。

[0124] 可以通过选择相对于介孔和/或微孔更有利形成大孔的加工条件来形成所得气凝胶框架中存在的大孔。大孔的量可以通过实施以下变量中的任一个、任意组合或全部来调节: (1) 聚合溶剂; (2) 聚合温度; (3) 聚合物分子量; (4) 分子量分布; (5) 共聚物组成; (6) 分支量; (7) 交联量; (8) 分支方法; (9) 交联方法; (10) 用于形成凝胶的方法; (11) 用于形成凝胶的催化剂类型; (12) 用于形成凝胶的催化剂的化学组成; (13) 用于形成凝胶的催化剂的量; (14) 凝胶形成温度; (15) 凝胶形成期间流经材料的气体类型; (16) 凝胶形成期间流经材料的气体速率; (17) 凝胶形成期间的大气压力; (18) 凝胶形成期间溶解气体的去除; (19) 凝胶形成期间固体添加剂在树脂中的存在; (20) 凝胶形成过程的时间量; (21) 用于凝胶形成的基材; (22) 在溶剂交换过程的每个步骤中所使用的一种或多种溶剂的类型; (23) 在溶剂交换过程的每个步骤中所使用的一种或多种溶剂的组成; (24) 在溶剂交换过程的每个步骤中所使用的时间量; (25) 在溶剂交换过程的每个步骤中的部件的停留时间; (26) 溶剂交换溶剂的流动速率; (27) 溶剂交换溶剂的流动类型; (28) 溶剂交换溶剂的搅拌速率; (29) 在溶剂交换过程的每个步骤中所使用的温度; (30) 溶剂交换溶剂的体积与部件的体积的比; (31) 干燥方法; (32) 干燥方法的每个步骤的温度; (33) 干燥方法的每个步骤的压力; (34) 干燥方法的每个步骤中所使用的气体组成; (35) 干燥方法的每个步骤中的气流速率; (36) 干燥方法的每个步骤期间的气体温度; (37) 干燥方法的每个步骤期间的部件的温度; (38) 干燥方法的每个步骤期间部件周围外壳的存在; (39) 干燥期间部件周围外壳的类型; 和/或 (40) 干燥方法的每个步骤中所使用的溶剂。多官能胺和二胺化合物可以单独添加或者作为固体、纯物质或溶解在合适溶剂中的形式以一份或多份一起添加。在其它方面,制备气凝胶的方法可以包括以下步骤: (a) 向溶剂中提供多官能胺化合物和至少一种二胺化合物以形成溶液; (b) 在足以形成支化聚合物基质溶液的条件下,向步骤 (a) 的溶液提供至少一种二酐化合物,其中该支化聚合物基质溶解在溶液中; (c) 使支化聚合物基质溶液经受足以形成具有开放室结构的气凝胶的条件。所得气凝胶框架中存在的大孔可以按上述方式形成。在一个优选且非限制性方面,可以主要通过控制凝胶形成期间聚合物/溶剂动力学来控制大孔相对于较小的介孔和微孔的形成。

[0125] 如以上所讨论的,根据本公开的实施方式的气凝胶组合物可以包括气凝胶框架和增强材料,其中至少一部分增强材料不包括气凝胶。例如,气凝胶框架可以部分延伸通过增

强材料的厚度。在这些实施方式中,增强材料,如OCMF、纤维或其组合的一部分可以包括气凝胶材料,并且一部分可以不含气凝胶。例如,在一些实施方式中,气凝胶延伸通过增强材料厚度的约90%、通过增强材料厚度的约50%至约90%的范围、通过增强材料厚度约10%至约50%的范围或通过增强材料厚度的约10%。

[0126] 不受任何具体操作理论的束缚,其中至少一部分增强材料不含气凝胶的气凝胶组合物可以在压缩性、压缩弹性和顺应性方面提供有利的性质。例如,可以选择增强材料的性质,从而在含有气凝胶的区域中为热性质提供足够的增强和支撑,并且还在无气凝胶的区域中提供足够的压缩性、压缩弹性和/或顺应性。增强气凝胶组合物的含气凝胶部分可以提供所期望的导热率,例如,小于约 $25\text{mW/m}\cdot\text{K}$ 的导热率,同时无气凝胶的增强部分可以提供或改善所期望的物理特性,例如,压缩性。

[0127] 在某些实施方式中,可以使用本文所公开的方法形成其中至少一部分增强材料不含气凝胶的增强气凝胶组合物,其中将增强材料与足以用前体溶液部分填充增强材料的量的前体溶液组合。例如,前体的体积可以小于增强材料的体积,从而前体仅部分延伸通过增强体。如以上所讨论的,当干燥时,所得的增强气凝胶组合物将包括延伸通过小于增强材料的整体厚度的气凝胶框架。在其它实施方式中,可以通过从增强气凝胶组合物去除表面气凝胶层来形成其中至少一部分增强材料不含气凝胶的增强气凝胶组合物。

[0128] 在一些实施方式中,可以使用具有通过增强体厚度的混合性质的增强材料来形成其中至少一部分增强材料不含气凝胶的增强气凝胶组合物。例如,增强体可以包括多个层,每层具有不同的性质,例如,平均孔/室尺寸、材料组成、封闭室、开放室、表面处理或其组合的差异。可以例如使用粘合剂,通过火焰接合或通过如本文所讨论的那些的其它适合的方法或机制将多个层彼此结合。增强材料的不同性质可以提供通过层的气凝胶的不同分布。例如,增强材料的开放室部分可以包括气凝胶框架,而封闭室部分保持基本不含气凝胶。类似地,增强材料或其层的其它材料性质可以决定增强体内的气凝胶分布,并因此决定增强气凝胶组合物内的气凝胶分布。

[0129] 在一些示例性实施方式中,可以使用本文所公开的方法形成其中至少一部分增强材料不含气凝胶的增强气凝胶组合物,其中增强材料或增强材料层的性质控制或影响填充该材料或层的前体溶液的量,例如,在浇注过程期间,从而提供了使用前体溶液的增强材料的部分填充。例如,增强体的一层可以具有开放室,而增强体的另一层可以具有封闭室。当前体溶液与这种增强体结合时,凝胶前体溶液可以渗透到该层的开放室中,同时基本不渗透到另一层的封闭室中。当干燥这种组合物时,所得的增强气凝胶组合物可以包括不含气凝胶的部分,例如,封闭室层,而另一部分,例如,开放室层含有气凝胶。

[0130] 在一些实施方式中,本文所公开的添加剂(例如,吸热添加剂、遮光添加剂、火类添加剂或其它添加剂)可以不均匀地散布在增强气凝胶组合物内。例如,添加剂材料可以在气凝胶组合物的厚度或沿长度和/或宽度改变。例如,添加剂可以积聚在气凝胶组合物的一侧上。在一些实施方式中,可以将添加剂材料在气凝胶复合材料的一层中浓缩,或者作为单独的层提供,单独的层基本由与复合材料相邻或连接的添加剂组成。例如,热控制构件可以包括基本由吸热材料,如石膏、碳酸氢钠、氧化镁基水泥组成的层。

[0131] 在其它示例性实施方式中,气凝胶组合物还可以包括至少一层其它材料(在组合物内或作为覆面层)。例如,层可以是选自由聚合物片材、金属片材、纤维片材、高度取向的

石墨材料(例如热解石墨片材)和织物片材组成的组的层。在一些实施方式中,可以将覆面层连接至组合物,例如,通过选自由下列组成的组的粘合机制:气溶胶粘合剂、氨基甲酸酯基粘合剂、丙烯酸酯粘合剂、热熔粘合剂、环氧树脂、橡胶树脂粘合剂、聚氨酯复合粘合剂及其组合。在一些实施方式中,可以将覆面层通过非粘合机制连接至组合物,例如,选自由下列组成的组的机制:火焰胶合、针刺、缝合、密封袋、铆钉、钮扣、夹钳、包覆、支架及其组合。在一些实施方式中,可以使用上述粘合和非粘合机制中的任一种的组合将覆面层连接至组合物。

[0132] 如本文所讨论的,气凝胶组合物或复合材料可以包括将气凝胶微粒、粒子、颗粒、珠粒或粉末掺入固体或半固体材料中的材料,如与粘结剂,如粘合剂、树脂、水泥、发泡体、聚合物或类似的固体或固化材料结合。例如,气凝胶组合物可以包括增强材料、气凝胶粒子和任选的粘结剂。在示例性实施方式中,可以提供含有气凝胶粒子和至少一种类型的润湿剂的浆料。例如,可以用至少一种润湿剂,如表面活性剂或分散剂涂覆或润湿气凝胶粒子。气凝胶粒子可以被完全润湿、部分润湿(例如表面润湿)或存在于浆料中。优选的润湿剂能够挥发,以允许适当恢复疏水性气凝胶粒子的疏水性。如果润湿剂保留在气凝胶粒子的表面上,则剩余的润湿剂可以有助于复合材料的整体导热性。因此,优选的润湿剂是可去除的润湿剂,如通过具有或不具有分解的挥发或其它方式。一般地,可以使用与气凝胶相容的任何润湿剂。

[0133] 涂覆润湿剂的浆料或气凝胶可以用作将疏水性气凝胶容易地引入多种材料的方式,如其它含水流体、浆料、粘合剂、粘结剂材料,其可以任选地硬化以形成固体材料、纤维、金属化纤维、离散纤维、纺织材料、非纺织材料、针状非纺织物、棉絮、纤维网、垫、毡及其组合。用至少一种润湿剂润湿的气凝胶或含有具有至少一种润湿剂的气凝胶的浆料允许疏水性气凝胶容易的引入和均匀分布。湿式布层法(wet laid process),如在美国专利号9,399,864、8,021,583、7,635,411、和5,399,422中所描述的那些(每项专利均以其全部内容作为参考并入本文)使用水性浆料散布气凝胶粒子、纤维及其它添加剂。然后,可以将浆料脱水以形成气凝胶粒子、纤维和添加剂层,可以干燥该气凝胶粒子、纤维和添加剂层并任选地压延(calendared)以生产气凝胶复合材料。

[0134] 在其它实施方式中,气凝胶组合物可以包括气凝胶粒子、至少一种无机基质材料,和任选地纤维、辅助材料、添加剂及其它无机粘结剂。在一些实施方式中,无机基质材料可以包括层状硅酸盐,例如,天然存在的层状硅酸盐,如高岭土、粘土或膨润土、合成层状硅酸盐,如水硅钠石(magadiite)或斜水硅钠石(kenyaite)或这些的混合物。层状硅酸盐可以经烧制或不经烧制,例如,以干燥该材料并排除结晶水。在一些实施方式中,无机基质材料还可以包括与层状硅酸盐结合的无机粘结剂,如水泥、石灰、石膏或其适合的混合物。在一些实施方式中,无机基质材料还可以包括本文所公开的其它无机添加剂,如火类添加剂、遮光剂或其组合。包括无机基质材料的示例性方法和气凝胶组合物公开于美国专利号6,143,400、6,083,619(以上每项专利以其全部内容作为参考并入本文)。在一些实施方式中,气凝胶组合物可以包括涂覆在纺织材料、非纺织材料、针状非纺织物、棉絮、纤维网、垫、毡及其组合上或吸收至其内部的气凝胶粒子。粘合性粘结剂可以包括在组合物中。还可以包括如本文所公开的添加剂,如火类添加剂、遮光剂或其组合。涂覆到织物上或吸收到织物内的示例性方法和气凝胶组合物公开于美国专利公开号2019/0264381A1(该专利以其全部内容作

为参考并入本文)。

[0135] 如本文所讨论的,可以用其它材料,如覆面材料的增强层层压或覆面气凝胶复合材料。在一个实施方式中,本公开提供了多层层压物,其包含至少一个包含增强气凝胶组合物的基层和至少一个覆面层。在一实施方式中,覆面层包含增强材料。在一个实施方式中,用纤维增强层或开放室发泡体增强层增强所述增强气凝胶组合物。在一个实施方式中,本公开提供了一种多层层压物,其包含:包含增强气凝胶组合物的基层,和至少两个包含增强材料的覆面层,其中两个覆面层在该基层的相对表面上。例如,可以根据美国专利申请 2007/0173157 中描述的方法和材料生产多层气凝胶层压复合材料。

[0136] 覆面层可以包含将有助于为最终复合材料结构提供特定特征的材料,如改善的柔性或减少的粉尘。覆面材料可以是硬的或柔性的。覆面材料可以包含导电层或反射箔。例如,覆面材料可以包括金属或金属化材料。覆面材料可以包括非纺织材料。可以将覆面层布置在复合材料结构或形成复合材料结构(例如热控制构件)的增强气凝胶复合材料的表面上。覆面层可以在复合材料结构或形成复合材料结构(例如热控制构件)的增强气凝胶复合材料周围形成连续涂层或袋。在一些实施方式中,一层或多层覆面层可以封装复合材料结构或形成复合材料结构的增强气凝胶复合材料。

[0137] 在一个实施方式中,覆面层包含围绕复合材料结构的聚合物片材;更具体地,聚合物材料,其包含聚酯、聚乙烯、聚氨酯、聚丙烯、聚丙烯腈、聚酰胺、芳族聚酰胺;更具体地,聚合物,如聚对苯二甲酸乙二醇酯、低密度聚乙烯、乙烯-丙烯共聚物、聚(4-甲基戊烷)、聚四氟乙烯、聚(1-丁烯)、聚苯乙烯、聚乙酸乙烯酯、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚氟乙烯、聚乙烯丙烯腈、聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲醛、聚苯砜、三乙酸纤维素、聚碳酸酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚己内酰胺、聚六亚甲基己二酰胺、聚十一碳酰胺、聚酰亚胺或其组合。在一个实施方式中,聚合物片材包含膨胀聚合物材料或基本由其组成;更具体地,包含PTFE (ePTFE)、膨胀聚丙烯(ePP)、膨胀聚乙烯(ePE)、膨胀聚苯乙烯(ePS)或其组合的膨胀聚合物材料。在一个优选的实施方式中,覆面材料基本由膨胀聚合物材料组成。在一个实施方式中,聚合物片材包含微孔聚合物材料或基本由其组成,微孔聚合物材料的特征为0.1 μm 至210 μm 、0.1 μm 至115 μm 、0.1 μm 至15 μm 或0.1 μm 至0.6 μm 范围内的孔径。

[0138] 在一个实施方式中,覆面层材料包含氟聚合物材料或基本由其组成。在本公开的背景中,术语“氟聚合物的”或“氟聚合物材料”是指主要由聚合碳氟化合物组成的材料。适合的氟聚合物覆面层材料包括但不限于:聚四氟乙烯(PTFE),包括美国专利5,814,405中所描述的微孔PTFE和膨胀PTFE(ePTFE),如Gore-**Tex**[®](得自W.L.Gore);聚氟乙烯(PVF);聚偏二氟乙烯(PVDF);全氟烷氧基(PFA);氟化乙烯-丙烯(FEP);聚氯三氟乙烯(PCTFE);乙烯四氟乙烯(ETFE);聚偏二氟乙烯(PVDF);乙烯三氟氯乙烯(ECTFE);及其组合。在一个优选的实施方式中,覆面材料基本由氟聚合物材料组成。在一个优选的实施方式中,覆面材料基本由膨胀PTFE(ePTFE)材料组成。

[0139] 在一个实施方式中,覆面层材料包含非氟聚合物材料或基本由其组成。在本公开的背景中,术语“非氟聚合物的”或“非氟聚合物材料”是指不包含氟聚合物材料的材料。适合的非氟聚合物覆面层材料包括但不限于:镀铝聚酯薄膜;低密度聚乙烯,如**Tyvek**[®](得自DuPont);橡胶或橡胶复合材料;非纺织材料、弹性纤维,如氨纶、尼龙、莱卡或弹性纤维;及其组合。在一个实施方式中,覆面材料为柔性覆面材料。

[0140] 在一些实施方式中,覆面层材料可以包括车用树脂和聚合物,如最大使用温度高达约100C、高达约120C或高达约150C的那些。例如,覆面层材料可以包括丙烯腈丁二烯苯乙烯(ABS)、聚碳酸酯ABS、聚丙烯、聚氨酯、聚苯乙烯、聚乙烯、聚碳酸酯、聚酰胺、PVC或其组合。例如,根据本文所公开的实施方式的气凝胶复合材料和热控制构件可以包括车用树脂或车用聚合物层、金属或金属化层以及气凝胶层。

[0141] 可以通过使用适合于将无机或有机覆面材料固定至基层的增强材料上的粘合剂将覆面层连接至基层。可以在本公开中使用的粘合剂的实例包括但不限于:水泥基粘合剂、硅酸钠、乳胶、压敏粘合剂、硅酮、聚苯乙烯、气溶胶粘合剂、氨基甲酸酯、丙烯酸酯粘合剂、热熔粘结体系、可商购自3M的粘结体系、环氧树脂、橡胶树脂粘合剂、聚氨酯粘合剂混合物,如美国专利4,532,316中所描述的那些。

[0142] 还可以通过使用适合于将无机或有机覆面材料固定至基层的增强材料上的非粘材料或技术将覆面层连接至基层。可以在本公开中使用的非粘材料或技术的实例包括但不限于:热封、超声波缝合、RF密封、缝合或穿线、针刺、密封袋、铆钉或钮扣、夹钳、包覆或其它非粘合层压材料。

[0143] 可以在气凝胶复合材料的任何生产阶段将覆面层连接至基层。在一个实施方式中,在将溶胶凝胶溶液注入基础增强材料中后,但在胶凝前,将覆面层连接至基层。在另一实施方式中,在将溶胶凝胶溶液注入基础增强材料中后且在随后胶凝后,但在老化或干燥凝胶材料前,将覆面层连接至基层。在另一个实施方式中,在老化和干燥凝胶材料后,将覆面层连接至基层。在优选的实施方式中,在将溶胶凝胶溶液注入基础增强材料中之前,将覆面层连接至基层的增强材料。覆面层可以是固体并且是流体不可渗透的。覆面层可以是多孔的且流体可渗透的。在优选的实施方式中,覆面层是多孔的且流体可渗透的,并且含有直径足够大的孔或洞以允许流体扩散通过覆面材料。在另一个优选的实施方式中,在将溶胶凝胶溶液注入基础增强材料中之前,将覆面层连接至基层的增强材料,其中覆面层是多孔的且流体可渗透的,并且含有直径足够大的孔或洞以允许流体扩散通过覆面材料。在另一个优选的实施方式中,在将溶胶凝胶溶液注入发泡体增强材料中之前,将覆面层连接至开放室发泡体增强材料,其中覆面层是多孔的且流体可渗透的,并且含有直径足够大的孔或洞以允许流体扩散通过覆面材料。

[0144] 在一些实施方式中,复合材料结构或形成复合材料结构的增强气凝胶复合材料可以被封装构件封装。例如,封装构件可以包括围绕复合材料或复合材料结构的一层或多层材料和/或围绕复合材料或复合材料结构的材料涂层。例如,封装构件可以包括膜、层、封套或涂层。封装构件可以由适合于包围复合材料结构或形成复合材料结构的增强气凝胶复合材料的任何材料制成。例如,封装构件可以减少或消除从复合材料结构中脱落的灰尘或微粒材料的产生。

[0145] 封装构件可以包括至少一个通气孔,通气孔允许空气流入和流出面板。封装构件可以包括过滤微粒物质的至少一个过滤器。在示例性实施方式中,封装构件包括允许空气流入和流出面板的通气孔,和在通气孔上方的微粒过滤器,其将微粒物质保留在封装构件中。在另一个实施方式中,封装构件包括封边(edge seal),其包括至少一个通气孔和至少一个微粒过滤器。在其它实施方式中,封装构件包括封边,其包括至少一个通气孔和至少一个微粒过滤器,其中封边中的通气孔允许空气流入和流出封装构件边缘,并且其中过滤器

捕获并保留流动空气中的微粒物质以防止微粒物质污染封装构件外部的空气。在上述方面的一些实施方式中,热控制构件可以包括多个层。例如,热控制构件可以包括至少一层或者包括导热材料,例如,层包括金属、碳、导热聚合物或其组合。如在这些实施方式的背景中所使用的,导热材料是指导热率大于气凝胶组合物的材料。在某些实施方式中,导热材料具有比气凝胶组合物大至少约一个数量级的导热性。在一些实施方式中,热控制构件可以包括气凝胶组合物的多个层。在某些实施方式中,热控制构件可以包括邻近于气凝胶组合物布置的至少一层导热材料。在某些实施方式中,热控制构件可以包括布置在气凝胶组合物的多个层中的至少两个之间的至少一层导热材料。在一些实施方式中,热控制构件可以包括布置在热控制构件的层内,例如,气凝胶组合物的层内的导电材料粒子。

[0146] 在示例性实施方式中,热控制构件可以包括提供热容的材料或材料层(即热容性材料),例如,比热容为至少约 $0.3\text{J}/(\text{g}\cdot\text{C})$ 的材料。在一些实施方式中,提供热容的材料具有至少约 $0.5\text{J}/(\text{g}\cdot\text{C})$ 的比热容。例如,提供热容的材料可以包括金属,如铝、钛、镍、钢、铁或其组合。在一些实施方式中,热控制构件可以包括提供热容的材料层或涂层。在一些实施方式中,热控制构件可以包括布置在热控制构件的层内,例如,气凝胶组合物的层内的提供热容的材料的粒子。在某些实施方式中,热控制构件可以包括邻近于气凝胶组合物布置的至少一层提供热容的材料。在某些实施方式中,热控制构件可以包括在气凝胶组合物的多个层中的至少两个之间布置的至少一层提供热容的材料。在示例性实施方式中,热控制构件可以包括导热性和热容性材料两者。例如,热控制构件可以包括提供热容和导热率两者的材料,例如,金属,如铝、钛、镍、钢、铁或其组合。对于另一个实例,热控制构件可以包括一种或多种不同的材料或材料层,其分别提供热容、导热率或它们的组合,例如,包括金属的层和包括导热聚合物的层。

[0147] 在一些实施方式中,可以在热控制构件的层之间使用导热膏以确保在这些层之间均匀且一致的导热性。如本文所使用的,导热膏是指多种材料,也称为导热化合物、导热脂、热界面材料(TIM)、导热凝胶、散热贴、散热化合物和散热膏。例如,可以将导热膏层布置在气凝胶组合物和任何其它层之间,如包括导热或热容性材料的一层或多层、一层或多层覆面层或封装构件。

[0148] 如本文所讨论的,热控制构件可以包括多层材料,如绝缘层、导热层、热容性层、热反射层、可压缩或顺应性层或其组合。可以选择热控制构件中层的组合以获得所期望的性质,例如,压缩性、压缩弹性、热性能、火焰反应以及其它性质的组合。在一些实施方式中,热控制构件包括布置在至少两层增强气凝胶组合物之间的至少一种顺应性构件。顺应性构件包括可压缩材料,即可以压缩以减少其厚度,同时提供所期望的抗压强度的材料。例如,顺应性构件可以是泡沫或其它可压缩材料,如聚烯烃、聚氨酯、酚醛树脂、三聚氰胺、乙酸纤维素或聚苯乙烯。在某些实施方式中,热控制构件还可以包括布置在至少一种顺应性构件和多层增强气凝胶组合物中的至少一层之间的至少一层导热材料或热容性材料。导热材料或热容性材料可以在热控制构件内吸收和/或散布热。在一些实施方式中,热控制构件还可以包括热反射层。例如,热反射层可以包括金属箔或片材。

[0149] 在包括几个层的热控制构件的实施方式中,可以将所述层连接至其它层,例如,通过选自由下列组成的组的粘合机制:气溶胶粘合剂、氨基甲酸酯基粘合剂、丙烯酸酯粘合剂、热熔粘合剂、环氧树脂、橡胶树脂粘合剂;聚氨酯复合粘合剂及其组合。在一些实施方式

中,可以通过非粘合机制连接所述层,例如,选自由下列组成的组的机制:火焰胶合、针刺、缝合、密封袋、铆钉、钮扣、夹钳、包覆、支架及其组合。在一些实施方式中,可以使用上述粘合和非粘合机制中的任一种的组合将层连接在一起。

[0150] 图5显示了根据本文所公开的实施方式的示例性热控制构件。如图6所示,示例性热控制构件10包括增强气凝胶组合物层12。邻近增强气凝胶组合物层12布置导热或热容性材料层14。热控制构件10基本是平面的,并且具有由第一增强气凝胶组合物层12的外表面所限定的第一主外表面和由导热或热容性材料层14的外表面所限定的第二主外表面。在一些实施方式中,热控制构件10包括围绕热控制构件的全部或部分外表面的封装构件或封装层。在一些实施方式中,气凝胶组合物层可以被围绕全部或部分气凝胶层的封装构件或封装层所包围。

[0151] 如图7所示,示例性热控制构件20包括第一增强气凝胶组合物层22和第二增强气凝胶组合物层23。将导热或热容性材料层14布置在第一增强气凝胶组合物层22和第二增强气凝胶组合物层23之间。热控制构件20基本是平面的,并且具有由第一增强气凝胶组合物层22的外表面所限定的第一主外表面和由第二增强气凝胶组合物层23的外表面所限定的第二主外表面。在一些实施方式中,热控制构件10包括围绕热控制构件的全部或部分外表面的封装构件或封装层。在一些实施方式中,气凝胶组合物层可以被围绕全部或部分气凝胶层的封装构件或封装层所包围。

[0152] 如图8所示,示例性热控制构件30包括第一增强气凝胶组合物层32和第二增强气凝胶组合物层33。热控制构件30基本是平面的,并且具有由第一增强气凝胶组合物层32的外表面所限定的第一主外表面和由第二增强气凝胶组合物层33的外表面所限定的第二主外表面。顺应性材料层34布置在第一和第二气凝胶组合物层之间。将第一导热或热容性材料层36布置在第一增强气凝胶组合物层32和顺应性材料层34之间。将第二导热或热容性材料层37布置在第二增强气凝胶组合物层33和顺应性材料层34之间。在一些实施方式中,热控制构件30包括围绕热控制构件的全部或部分外表面的封装构件或封装层。在一些实施方式中,每个气凝胶组合物层可以被围绕全部或部分气凝胶层的封装构件或封装层所包围。

[0153] 如图9所示,示例性热控制构件40包括第一增强气凝胶组合物层42和第二增强气凝胶组合物层43。热控制构件40基本是平面的,并且具有由第一增强气凝胶组合物层42的外表面所限定的第一主外表面和由第二增强气凝胶组合物层43的外表面所限定的第二主外表面。顺应性材料层44布置在第一和第二气凝胶组合物层之间。将第一导热或热容性材料层46布置在第一增强气凝胶组合物层42的主外表面处。将第二导热或热容性材料层47布置在第二增强气凝胶组合物层43的主外表面处。在一些实施方式中,热控制构件40包括围绕热控制构件的全部或部分外表面的封装构件或封装层。在一些实施方式中,每个气凝胶组合物层可以被围绕全部或部分气凝胶层的封装构件或封装层所包围。

[0154] 多层凝胶或气凝胶组合物的生产可以包括以下步骤:a)将流体-可渗透的覆面层连接至增强材料片材以生产层压增强片材,其中覆面层含有直径足够大以允许流体扩散通过覆面材料的孔或洞;b)将凝胶前体溶液经由覆面层注入增强片材;c)将凝胶前体材料转变成包含凝胶框架的凝胶材料。一部分凝胶前体溶液可能被保留在覆面层的孔或洞内,从而使得基层的增强材料中的凝胶框架将延伸至覆面层的至少一部分中。所得产物是多层凝胶组合物,其包括:a)至少一个包含增强材料的基层,和整合到增强材料内的凝胶框架;和

b) 至少一个覆面层,其包含流体-可渗透的覆面材料,和整合到流体-可渗透的覆面材料内的凝胶框架;其中基层的至少一部分凝胶框架延伸至覆面层的至少一部分凝胶框架中并与之连续。

[0155] 多层气凝胶组合物的大规模生产可以包括基于输送带的系统,其中生产包括以下步骤:a) 将至少一个流体-可渗透的覆面层连接至增强材料片材以产生层压增强片材,其中覆面层含有直径足够大以允许流体扩散通过的孔或洞;b) 将凝胶前体溶液与层压增强片材在输送带的一端合并以产生连续增强凝胶片材层压物;其中将至少一部分凝胶前体溶液经由覆面层注入增强片材;并且其中凝胶前体溶液与层压增强片材以允许凝胶前体溶液通过覆面层并渗透增强片材的速率合并。在优选的实施方式中,增强材料包括开放室发泡体增强材料。

[0156] 增强、层压凝胶片材可以卷绕成多层(优选地通过均一拉伸围绕芯轴卷绕),并在随后的化学处理、老化和干燥步骤中进行处理。其它分隔层可以在凝胶片层之间共卷绕以有助于凝胶材料的老化或干燥,如为老化剂或干燥材料提供流动路径。在优选的实施方式中,覆面层为老化剂或干燥材料提供了流动路径,从而凝胶材料的老化和干燥不需要额外的分隔层。

[0157] 多层气凝胶组合物的大规模生产可以包括半连续、批次基方法,其通常被称作凝胶连续(gel-in-a-roll)法,其中生产包括以下步骤:a) 将流体-可渗透的覆面层连接至增强材料片材,其中覆面层含有直径足够大以允许流体扩散通过的孔或洞;b) 将层压增强材料作为预制胚卷(preform roll)辊轧(rolling)成多层;和c) 将凝胶前体溶液与预制胚卷合并。额外的分隔层可以与预制胚卷中的增强材料共辊轧,从而为凝胶前体溶液、老化剂和干燥材料提供流动路径。在优选的实施方式中,覆面层为凝胶前体溶液、老化剂和干燥材料提供流动路径,从而使得不需要额外的分隔层。在优选的实施方式中,增强材料包括开放室发泡体增强材料。

[0158] 可以根据本公开的实施方式的气凝胶组合物形成多种最终产品。在最简单的构造中,增强气凝胶组合物可以处于片材形式。可以连续或半连续形成片材,例如,作为辊轧产品,或者可以切割出具有期望的尺寸和形状 of 的片材,或者另外由更大的片材形成。板材材料可以用于在电池单元之间形成热屏障。在其它构造中,增强气凝胶组合物可以形成袋,例如,以包含电池的软包电池,或者形成为圆筒状以包含圆柱形电池单元。

[0159] 本公开的气凝胶复合材料可以成形为一系列三维形式,包括镶板、管道预制件、半球预制件、弯管、接头、袋、圆柱体以及将绝缘材料应用于工业和商业应用中通常所需的其它形状。在一个实施方式中,在注入凝胶前体材料之前,将增强材料形成为期望的形状。将凝胶材料以允许预制件保持其形状的方式处理,因此产生了具有期望的形状的增强气凝胶预制件。由于处理具有多种形状和构造的凝胶材料所面临的困难,这种形成成形气凝胶预制件的技术可以是困难且效率低下的。

[0160] 在本公开的示例性实施方式中,气凝胶可以由包含至少一个疏水性基团的凝胶前体或凝胶前体的组合形成。这些气凝胶,例如,无机气凝胶,如二氧化硅基气凝胶可以包括疏水键合硅。例如,气凝胶中的疏水键合硅的来源可以为一种或多种疏水性前体材料。在本公开的实施方式中,由这些前体所形成的气凝胶可以是疏水性的。在一些实施方式中,由这些前体所形成的气凝胶可以本质上是疏水性的。

[0161] 在本公开的背景中,术语“本质上疏水的”是指未通过疏水剂修饰而具有疏水性的材料。例如,可以处理气凝胶以赋予或改善疏水性。可以将疏水性处理应用于溶胶-凝胶溶液、液相提取前的湿凝胶或液相提取后的气凝胶。通过使凝胶上的羟基部分,如存在于硅胶框架上的硅烷醇基(Si-OH)与疏水剂的官能性基团反应来进行疏水性处理。所得反应将该硅烷醇基和该疏水剂转化为该硅胶框架上的疏水基团。疏水剂化合物可以根据以下反应与凝胶上的羟基反应: R_NMX_{4-N} (疏水剂)+MOH(硅烷醇) $\rightarrow$ MOMR_N(疏水基团)+HX。疏水性处理可以在硅胶的外部宏观表面上进行,也可以在凝胶的多孔网络内的内孔表面上进行。公开的美国专利申请2016/0096949A1(第[0044]-[0048]段)教导了疏水性处理,并且该专利申请根据各个引用的段落作为参考并入本文。然而,如以上所讨论的,根据本公开的实施方式的气凝胶是疏水性的且未经疏水性处理,例如,未经疏水剂处理。

[0162] 气凝胶的生产一般包括以下步骤:i)形成溶胶-凝胶溶液;ii)由溶胶-凝胶溶液形成凝胶;iii)通过创新性加工和提取从凝胶材料中提取溶剂以获取干燥的气凝胶材料。下文将更详细地讨论该方法,具体地在形成无机气凝胶,如二氧化硅气凝胶的背景中。然而,本文所提供的具体实例和说明不意欲将本公开限制于任何具体类型的气凝胶和/或制备方法。除非另作说明,否则本公开可以包括通过本领域技术人员已知的任何相关制备方法所形成的任何气凝胶。

[0163] 形成无机气凝胶的第一步骤通常是通过二氧化硅前体的水解和缩合形成溶胶-凝胶溶液,二氧化硅前体如但不限于在醇基溶剂中的金属醇盐前体。形成无机气凝胶的主要变量包括溶胶-凝胶溶液中所包括的醇盐前体的类型、溶剂的性质、溶胶-凝胶溶液的加工温度和pH(可以通过添加酸或碱来改变)以及溶胶-凝胶溶液中前体/溶剂/水的比例。在形成溶胶-凝胶溶液中控制这些变量可以在凝胶材料从“溶胶”态向“凝胶”态的后续转变期间允许控制凝胶框架的生长和聚集。尽管所产生的气凝胶的性质受前体溶液的pH和反应物的摩尔比的影响,但是在本公开中可以使用允许形成凝胶的任何pH和任何摩尔比。

[0164] 通过将至少一种胶凝前体与溶剂混组合来形成溶胶-凝胶溶液。用于形成溶胶-凝胶溶液的适合的溶剂包括具有1至6个碳原子的低级醇,具体地2至4个碳原子的低级醇,尽管可以使用本领域技术人员已知的其它溶剂。有用的溶剂的实例包括但不限于甲醇、乙醇、异丙醇、乙酸乙酯、乙酰乙酸乙酯、丙酮、二氯甲烷、四氢呋喃等。多种溶剂也可以组合以实现所期望的分散水平或者优化凝胶材料的性能。因此,用于溶胶-凝胶和凝胶形成步骤的最优溶剂的选择取决于掺入溶胶-凝胶溶液中的具体前体、填料和添加剂;以及用于胶凝和液体提取的目标加工条件和最终的气凝胶材料所期望的性质。

[0165] 水也可以存在于前体-溶剂溶液中。水起作用以将金属醇盐前体水解为金属氢氧化物前体。水解反应可以为(举例来说,在乙醇溶剂中使用TEOS): $Si(OC_2H_5)_4 + 4H_2O \rightarrow Si(OH)_4 + 4(C_2H_5OH)$ 。所产生的水解金属氢氧化物前体仍以“溶胶”态在溶剂溶液中混悬,其作为单个分子或者作为小聚合(或低聚)胶体分子簇。例如, $Si(OH)_4$ 前体的聚合/缩合可以如下发生: $2Si(OH)_4 = (OH)_3Si-O-Si(OH)_3 + H_2O$ 。这种聚合反应可以继续直至聚合(或低聚) SiO_2 (二氧化硅)分子的胶体簇形成。

[0166] 可以将酸和碱掺入溶胶-凝胶溶液中以控制溶液的pH,并催化前体材料的水解和缩合反应。尽管可以使用任何酸来催化前体反应并获得较低pH的溶液,但示例性的酸包括:HCl、 H_2SO_4 、 H_3PO_4 、草酸以及乙酸。同样地,可以使用任何碱来催化前体反应并获得高pH溶

液,其中示例性的碱包括 NH_4OH 。

[0167] 强碱可以用于催化前体反应并获得高pH溶液。使用强碱催化前体反应可以使疏水性无机前体材料(例如MTES或DMDDES)的含量明显高于使用弱碱(例如包括 NH_4OH 的碱)所可能的含量。在本公开的背景中,术语“强碱”是指无机碱和有机碱两者。例如,根据本文的实施方式的强碱包括选自由锂、钙、钠、钾、铷、钡、锶和胍鎓组成的组的阳离子。对于另一个实例,用于催化前体反应的碱催化剂可以包括催化量的氢氧化钠、氢氧化锂、氢氧化钙、氢氧化钾、氢氧化锶、氢氧化钡、氢氧化胍、氢氧化钠、氢氧化四丁铵、氢氧化四甲铵、氢氧化胆碱、氢氧化磷、DABCO、DBU、胍衍生物、脒或磷腈。

[0168] 溶胶-凝胶溶液可以包括其它共胶凝前体,以及填充材料及其它添加剂。填充材料及其它添加剂可以在形成凝胶之前或期间的任何时间点分散到溶胶-凝胶溶液中。也可以在凝胶化之后通过本领域技术人员已知的多种技术将填充材料及其它添加剂掺入凝胶材料。在某些实施方式中,包括胶凝前体、溶剂、催化剂、水、填充材料以及其它添加剂的溶胶-凝胶溶液是能够在适合条件下有效形成凝胶的均匀溶液。

[0169] 一旦溶胶-凝胶溶液形成且优化,则可以将溶胶-凝胶中的凝胶形成组分转变为凝胶材料。将形成凝胶的组分转变为凝胶材料的方法包括初始凝胶形成步骤,其中凝胶固化直至凝胶材料的胶凝点。可以将凝胶材料的胶凝点视为其中胶凝溶液在其整个体积内显示出抗流动性和/或形成基本连续的聚合物框架的点。一系列凝胶形成技术是本领域技术人员已知的。实例包括但不限于将混合物保持在静止状态下足够的一段时间;调节溶液的pH;调节溶液温度;将能量形式引导至混合物上(紫外线、可见光、红外、微波、超声、粒子辐射、电磁);或其组合。

[0170] 将形成凝胶的组分(凝胶前体)转变为凝胶材料的方法也可以包括在从凝胶中提取液体或去除溶剂(也称为凝胶干燥)之前的老化步骤(也称为固化)。在其达到其胶凝点后,使凝胶材料老化可以通过提高网络中交联数以进一步增强凝胶框架。可以调节凝胶老化的持续时间以控制所产生的气凝胶材料内的多种性质。该老化过程可以在防止液体提取期间的潜在体积损失和收缩中有益。老化可以包括将凝胶(在提取之前)在静止状态维持延长的一段时间、将凝胶维持在高温下、添加促进交联的化合物或它们的任意组合。优选的老化温度通常在约 10°C 至约 100°C 之间,尽管在本文中还可能考虑了其它适合的温度。凝胶材料的老化通常持续直到湿凝胶材料的液体提取。

[0171] 将形成凝胶的材料(凝胶前体)转变为凝胶材料的时间段包括初始凝胶形成的持续时间(从凝胶化开始直至胶凝点),以及在从凝胶中液体提取或去除溶剂之前的凝胶材料的任何后续固化和老化的持续时间(也称为凝胶干燥)(从胶凝点到开始液体提取/去除溶剂)。将形成凝胶的材料转变成凝胶材料的总时间段通常为约1分钟至几天,通常为约30小时或更短、约24小时或更短、约15小时或更短、约10小时或更短、约6小时或更短、约4小时或更短、约2小时或更短,并且优选地,约1小时或更短、约30分钟或更短、约15分钟或更短或者约10分钟或更短。

[0172] 在另一实施方式中,所产生的凝胶材料可以在适合的第二溶剂中清洗以替换湿凝胶中存在的主要反应溶剂。这些第二溶剂可以是具有一个或多个脂族碳原子的直链一元醇、具有两个或更多个碳原子的二元醇、支链醇、环状醇、脂环族醇、芳族醇、多元醇、醚、酮、环醚或它们的衍生物。在另一个实施方式中,所产生的凝胶材料可以在凝胶材料内存在的

额外量的相同溶剂中清洗,这尤其可以去除凝胶材料中任何不期望的副产物或其它沉淀物。

[0173] 一旦形成并处理凝胶材料,则然后可以使用包括创新性加工和提取技术在内的提取方法,从湿凝胶中至少部分提取凝胶的液体,以形成气凝胶材料。除其它因素外,液体提取在工程化气凝胶特性(如孔隙率和密度)以及相关性质(如导热率)方面起着重要作用。一般地,当以导致湿凝胶的多孔网络和框架低收缩的方式从凝胶中提取液体时,获得了气凝胶。这种液体提取也可以被称为溶剂去除或干燥等。

[0174] 形成二氧化硅气凝胶的替代方法的一个实例使用了金属氧化物盐,如硅酸钠,也称为水玻璃。首先,通过将硅酸钠与水和酸混合形成硅酸前体溶液,从而产生水玻璃溶液。可以通过离子交换、表面活性剂分离、膜过滤或其它化学或物理分离技术从硅酸前体中除去盐副产物。然后,可以将所产生的溶胶凝胶化,如通过添加碱催化剂,以产生水凝胶。可以清洗水凝胶以除去任何残余的盐或反应物。然后可以通过与极性有机溶剂(如乙醇、甲醇或丙酮)交换来实施从凝胶孔中去除水的操作。然后,使用创新性加工和提取技术至少部分提取凝胶中的液体。在一个实施方式中,气凝胶通常通过在接近或高于液体流动相的临界点的温度和压力下从凝胶材料中除去液体流动相而形成。一旦达到临界点(近临界)或超过临界点(超临界)(即系统的压力和温度分别处于或高于临界压力和临界温度),则在流体中出现不同于液相或蒸气相的新的超临界相。然后,可以除去溶剂而不引入液-气界面、毛细管压力或通常与液-气边界相关的任何相关传质限制。另外,通常超临界相与有机溶剂更可混溶,因此具有更好提取的能力。共溶剂和溶剂交换也常用于优化超临界流体干燥过程。

[0175] 如果蒸发或提取正好在低于临界点发生,则通过液体蒸发所产生的毛细管作用力可以导致凝胶材料内的收缩和孔塌陷。在溶剂提取过程期间,将流动相维持在临界压力和温度附近或更高将减少这些毛细管作用力的负面影响。在本公开的某些实施方式中,仅低于溶剂体系的临界点的近临界条件的使用可以允许产生具有足够低收缩的气凝胶材料或组合物,因此产生商业上可行的制成品。

[0176] 几种其它气凝胶提取技术在本领域中是已知的,包括在干燥气凝胶中使用超临界流体的一系列不同的方法。例如,Kistler(J.Phys.Chem. (1932) 36:52-64)描述了一种简单的超临界提取方法,其中将凝胶溶剂维持高于其临界压力和温度,从而降低蒸发毛细管作用力并维持凝胶网络的结构完整性。美国专利号4,610,863描述了一种提取方法,其中将凝胶溶剂与液态二氧化碳交换,然后在其中二氧化碳处于超临界状态的条件下来提取。美国专利号6670402教导通过将超临界(而非液体)二氧化碳注入已预热并预加压至基本超临界条件或超过超临界条件的提取器中,通过快速溶剂交换从凝胶提取液体,借此产生气凝胶。美国专利号5962539描述了从处于有机溶剂中的溶胶-凝胶形式的聚合物材料中获取气凝胶的方法,其通过将有机溶剂交换为具有低于聚合物分解温度的临界温度的流体,并使用超临界流体(如超临界二氧化碳、超临界乙醇或超临界己烷)提取流体/溶胶-凝胶。美国专利号6315971公开了用于产生凝胶组合物的方法,方法包括干燥包含凝胶固体和干燥剂的湿凝胶,从而在足以降低干燥期间的凝胶收缩的干燥条件下除去干燥剂。美国专利号5420168描述了可以使用简单的空气干燥法来制造间苯二酚/甲醛气凝胶的方法。美国专利号5565142描述了干燥技术,其中将凝胶表面修饰为更强和更疏水性的,从而凝胶框架和孔可以在环境干燥或亚临界提取期间抵抗坍塌。从气凝胶材料中提取液体的其它实例可见于美

国专利号5275796和5395805。美国专利公开号2019/0161909提供了使用烷氧基硅烷和水玻璃产生高密度气凝胶的方法的实例。

[0177] 从湿凝胶提取液体的一个实施方式使用了超临界流体(如二氧化碳),其包括例如首先用液体二氧化碳基本交换存在于凝胶的孔网络中的主要溶剂(primary solvent,第一溶剂);并且然后加热湿凝胶(通常在高压釜中)至超过二氧化碳的临界温度(约31.06°C),并将系统压力升高至大于二氧化碳的临界压力(约1070psig)的压力。凝胶材料周围的压力可以轻微波动,以有利于从凝胶去除液体。二氧化碳可以通过提取系统再循环,以有利于从湿凝胶中连续去除主要溶剂。最后,使温度和压力缓慢回到环境条件以产生干燥的气凝胶材料。还可以在注入提取腔之前将二氧化碳预处理成超临界状态。

[0178] 形成气凝胶的替代方法的另一个实例包括通过将表面羟基转化为疏水性三甲基硅烷基醚,将处于其湿凝胶态的基质材料化学修饰,从而降低溶剂/孔界面处的破坏性毛细管压力,借此允许在低于溶剂临界点的温度和压力下从凝胶材料中提取液体。

[0179] 在另一个实施方式中,凝胶材料中的液体(溶剂)可以在较低温度下冷冻,然后进行升华过程,从而自凝胶材料中去除溶剂。将这种从凝胶材料中去除或干燥溶剂理解为在本公开的范围。这些去除基本上保留了凝胶结构,因此产生了具有独特性质的气凝胶。

[0180] 气凝胶材料或组合物的大规模生产可以因与凝胶材料的大规模连续形成有关的困难;以及与使用创新性加工和提取技术从凝胶材料中大量提取液体有关的困难而变得复杂。在某些实施方式中,本公开的气凝胶材料或组合物适应大规模生产。在某些实施方式中,本公开的凝胶材料可以通过连续浇注和胶凝方法大规模生产。在某些实施方式中,大规模生产本公开的气凝胶材料或组合物,其需要使用大型提取容器。本公开的大型提取容器可以包括具有以下体积的提取容器:约0.1m³或更大、约0.25m³或更大、约0.5m³或更大或约0.75m³或更大。

[0181] 本公开的气凝胶组合物可以具有以下厚度:15mm或更小、10mm或更小、5mm或更小、4mm或更小、3mm或更小、2mm或更小、1mm或以更小、0.5mm或更小、0.3mm或更小或上述厚度的任意组合之间的厚度范围。

[0182] 可以用多种增强材料增强气凝胶组合物以实现更柔性、弹性和顺应性的复合材料产品。可以在胶凝过程中的任何时间点将增强材料添加至凝胶,以产生湿的增强凝胶组合物。然后,可以将湿凝胶组合物干燥以产生增强气凝胶组合物。

[0183] 可以用多种开放室大孔框架增强材料OCMF增强气凝胶组合物以实现更柔性、弹性和顺应性的复合材料产品。可以在胶凝之前在胶凝过程中的任何时间点将OCMF增强材料添加至凝胶以产生湿的增强凝胶组合物。然后,可以将湿凝胶组合物干燥以产生OCMF-增强气凝胶组合物。OCMF增强材料可以由有机聚合物材料(如三聚氰胺或三聚氰胺衍生物)形成,并且以连续片材或板的形式存在。

[0184] 三聚氰胺OCMF材料可以由三聚氰胺-甲醛预缩合溶液产生。三聚氰胺-甲醛缩合产物的水溶液是通过将三聚氰胺-甲醛预缩合物与溶剂、乳化剂/分散剂、固化剂(如酸)以及发泡剂(如C5至C7烃)混合而产生的。然后,将三聚氰胺-甲醛溶液或树脂在高于发泡剂沸点的高温下固化,以产生包括多个相互连接的三维支链三聚氰胺结构的OCMF,其中相应相互连接的孔网络整合在框架中。三聚氰胺-甲醛预缩合物的甲醛与三聚氰胺的摩尔比通常在5:1至1.3:1的范围内,并且通常在3.5:1至1.5:1的范围内。预缩合物可以处于粉末、喷雾、

树脂或溶液的形式。包含在三聚氰胺-甲醛预缩合溶液中的溶剂可以包括醇,如甲醇、乙醇或丁醇。

[0185] 包含在三聚氰胺-甲醛预缩合溶液中的乳化剂/分散剂可以包含阴离子表面活性剂、阳离子乳化剂或非离子表面活性剂。有用的阴离子表面活性剂包括但不限于氧化二亚苯基磺酸盐(diphenylene oxide sulfonate)、烷烃和烷基苯磺酸盐、烷基萘磺酸盐、烯烃磺酸盐、烷基醚磺酸盐、脂肪醇硫酸盐、醚硫酸盐、 α -磺基脂肪酸酯、酰基胺基烷烃磺酸盐、酰基羟乙基磺酸盐、烷基醚羧酸盐、N-酰基肌胺酸盐、烷基和烷基醚磷酸盐。有用的阳离子乳化剂包括但不限于烷基三铵盐、烷基苄基二甲基铵盐或烷基吡啶鎓盐。有用的非离子表面活性剂包括但不限于烷基酚聚二醇醚、脂肪醇聚二醇醚、脂肪酸聚二醇醚、脂肪酸烷醇酰胺、环氧乙烷-环氧丙烷嵌段共聚物、氧化胺、甘油脂肪酸酯、脱水山梨糖醇酯和烷基多糖苷。基于三聚氰胺-甲醛预缩合物,可以按重量计以0.2%至5%的量添加乳化剂/分散剂。

[0186] 包含在三聚氰胺-甲醛预缩合溶液中的固化剂可以包括酸性化合物。这些固化剂的量通常在按重量计0.01%至20%的范围内,并且通常在按重量计0.05%至5%的范围内,其均基于三聚氰胺-甲醛预缩合物。有用的酸性化合物包括但不限于有机和无机酸,例如,其选自由下述组成的组:盐酸、硫酸、磷酸、硝酸、甲酸、乙酸、草酸、甲苯磺酸、胺基磺酸、酸酐及其混合物。

[0187] 包含在三聚氰胺-甲醛预缩合溶液中的发泡剂可以包括物理发泡剂或化学发泡剂。有用的物理发泡剂包括但不限于烃,如戊烷和己烷;卤代烃,更具体地氯代和/或氟代烃,例如二氯甲烷、氯仿、三氯乙烷、氯氟烃和氢氯氟烃(HCFC);醇,例如甲醇、乙醇、正丙醇或异丙醇;醚、酮和酯,例如甲酸甲酯、甲酸乙酯、乙酸甲酯或乙酸乙酯;和气体,如空气、氮气或二氧化碳。在某些实施方式中,优选地添加沸点在0°C至80°C之间的物理发泡剂。有用的化学发泡剂包括但不限于与水混合的异氰酸酯(从而释放二氧化碳作为活性发泡剂);与酸混合的碳酸盐和/或碳酸氢盐(释放二氧化碳作为活性发泡剂);和偶氮化合物,例如偶氮甲酰胺。基于三聚氰胺-甲醛预缩合物,发泡剂在三聚氰胺-甲醛预缩合溶液中以按重量计0.5%至60%,具体地以按重量计1%至40%,并且在某些实施方式中以按重量计1.5%至30%的量存在。

[0188] 通过将溶液加热至通常高于所使用的发泡剂的沸点的温度,可以使三聚氰胺-甲醛预缩合溶液形成三聚氰胺OCMF材料,借此形成包含多个相互连接的三维支链三聚氰胺结构的OCMF,其中相应的相互连接的开放室孔网络整合在框架中。可以通过电磁辐射来实现热能的引入,例如,通过在0.2至100GHz或更具体地0.5至10GHz的频率范围内使用的每千克混合物5至400kW的高频辐射,例如5至200kW的高频辐射,并且在某些实施方式中,9至120kW的高频辐射。磁控管是有用的介电辐射源,并且可以使用一个磁控管,或者同时使用两个或更多个磁控管。

[0189] 可以干燥OCMF材料,从而从OCMF材料中去除残余液体(水、溶剂、发泡剂)。还可以使用后处理以使OCMF材料疏水化。这种后处理可以使用具有高热稳定性和/或低可燃性的疏水性涂覆剂,例如,硅酮、硅酸盐或氟化合物。

[0190] 三聚氰胺OCMF的密度通常在0.005至0.3g/cc的范围内,例如在0.01至0.2g/cc的范围内,在某些实施方式中在0.03至0.15g/cc的范围内,或者最具体地在0.05至0.15g/cc的范围内。三聚氰胺OCMF的平均孔径通常在10 μ m至约1000 μ m的范围内,具体地在50至700 μ m

的范围内。

[0191] 在一个实施方式中,将OCMF增强材料以连续片材引入气凝胶组合物中。方法包括首先通过将凝胶前体溶液浇注或浸入到连续OCMF增强材料片材中来生产连续OCMF增强凝胶片材,并使该材料形成增强凝胶复合材料片材。然后,可以从OCMF增强凝胶复合材料片材中至少部分提取液体,以产生片状OCMF增强气凝胶组合物。

[0192] 气凝胶组合物可以包括遮光剂以减少热传递的辐射组分。在凝胶形成前的任何时间点,可以将遮光化合物或其前体散布在包含凝胶前体的混合物中。遮光化合物的实例包括但不限于碳化硼(B_4C)、硅藻土、锰铁氧体、 MnO 、 NiO 、 SnO 、 Ag_2O 、 Bi_2O_3 、炭黑、石墨、钛氧化物、铁钛氧化物、铝氧化物、硅酸锆、锆氧化物、铁(II)氧化物、铁(III)氧化物、二氧化锰、铁钛氧化物(钛铁矿)、铬氧化物、碳化物(如 SiC 、 TiC 或 WC)或其混合物。遮光化合物前体的实例包括但不限于 $TiOSO_4$ 或 $TiOCl_2$ 。在一些实施方式中,用作添加剂的遮光化合物可以不包括碳化硅的晶须或纤维。当气凝胶组合物旨在用于电子设备,例如,在电池中用作阻障层或其它相关应用时,包括遮光剂的组合物可以期望地具有高介电强度以及高体积和表面电阻率。在这些实施方式中,用作遮光剂的碳添加剂可以是不导电的或经修饰降低导电率。例如,遮光剂可以被表面氧化以降低导电率。在一些实施方式中,具有固有导电性的含碳添加剂可以用作旨在用于电子设备的气凝胶组合物中的遮光剂。在这些实施方式中,可以在低于渗漏阈值的浓度下使用导电含碳添加剂,以提供用于电子设备的具有适合的介电强度的组合物。

[0193] 气凝胶组合物可以包括一种或多种火类添加剂。在本公开的背景中,术语“火类添加剂”是指在与火反应的情况下具有吸热作用并且可以掺入气凝胶组合物中的材料。此外,在某些实施方式中,火类添加剂的吸热分解(E_D)起始温度比其中存在火类添加剂的气凝胶组合物的热分解(T_d)起始温度高不超过 $100^\circ C$,并且在某些实施方式中, E_D 也比其中存在火类添加剂的气凝胶组合物的 T_d 低不超过 $50^\circ C$ 。换言之,火类添加剂的 E_D 范围为($T_d - 50^\circ C$)至($T_d + 100^\circ C$):

$$[0194] \quad E_D \begin{cases} \text{最大值} : T_d + 100^\circ C \\ \text{最小值} : T_d - 50^\circ C \end{cases}$$

[0195] 在掺入或与溶胶(例如,以如现有技术中所理解的多种方式由烷基硅酸酯或水玻璃制备的二氧化硅溶胶)混合之前、同时或甚至之后,可以将火类添加剂混合或以其它方式散布到包括乙醇和任选地多至10% vol.的水的介质中。可以根据需要混合和/或搅拌混合物,以实现添加剂在介质中基本均一的分散。不受理论束缚,利用上述粘土的水合形式及其它火类添加剂提供了额外的吸热作用。例如,埃洛石粘土(以商品名DRAGONITE可商购自Applied Minerals, Inc.或者简单地作为埃洛石(Halloysite)可商购自Imerys),高岭石粘土是硅酸铝粘土,其水合形式通过高温下释放水合水而具有吸热作用(气体稀释)。作为另一实例,水合形式的碳酸盐可以在加热或高温下释放二氧化碳。

[0196] 在本公开的背景中,术语“脱水热”是指当未暴露于高温时,从水合形式的材料中蒸发水(并且如果适用,双羟化)所需的热量。脱水热通常基于单位重量表示。

[0197] 在某些实施方式中,本公开的火类添加剂具有约 $100^\circ C$ 或更高、约 $130^\circ C$ 或更高、约 $200^\circ C$ 或更高、约 $230^\circ C$ 或更高、约 $240^\circ C$ 或更高、约 $330^\circ C$ 或更高、 $350^\circ C$ 或更高、约 $400^\circ C$ 或更

高、约415°C或更高、约425°C或更高、约450°C或更高、约500°C或更高、约550°C或更高、约600°C或更高、约650°C或更高、约700°C或更高、约750°C或更高、约800°C或更高或者在这些值中任何两个之间的范围内的热分解起始温度。在某些实施方式中,本公开的火类添加剂具有约440°C或570°C的热分解起始温度。在某些实施方式中,本公开的火类添加剂具有比其中掺入火类添加剂的气凝胶组合物(不含火类添加剂)的 T_d 大或小不超过50°C、大或小不超过40°C、大或小不超过30°C、大或小不超过20°C、大或小不超过10°C、大或小不超过5°C或者在这些值中任何两个之间的范围内的热分解起始温度。

[0198] 本公开的火类添加剂包括粘土材料,如但不限于:层状硅酸盐粘土(如伊利石)、高岭土或高岭石(硅酸铝; $Al_2Si_2O_5(OH)_4$)、变高岭石、埃洛石(硅酸铝; $Al_2Si_2O_5(OH)_4$)、安得尔石(硅酸铝; $Al_2Si_2O_5(OH)_4$)、云母(硅氧矿物)、水铝石(氧化铝氢氧化物; $\alpha-AlO(OH)$)、三水铝石(氢氧化铝)、勃姆石(氧化铝氢氧化物; $\gamma-AlO(OH)$)、蒙脱石、贝德石、叶蜡石(硅酸铝; $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$)、绿脱石、漂云母、膨润石、晶蛭石、累托石、绿鳞石、硅镁土、绿蛋白石、铬岭石、水铝英石、铁贝得石、氟氯黄晶、禾乐石、蓝高岭石、微光高岭土、水磨土和明矾石、碳酸氢钠($NaHCO_3$)、氢氧化镁(或二氢氧化镁、“MDH”)、三水合氧化铝(“ATH”)、石膏(二水合硫酸钙; $CaSO_4 \cdot 2H_2O$)、水碳镁石($MgCO_3 \cdot 2H_2O$)、三水菱镁矿($MgCO_3 \cdot 3H_2O$)、五水菱镁矿($MgCO_3 \cdot 5H_2O$)、水菱镁矿(水合碳酸镁; $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$),其它碳酸盐,如但不限于白云石和碳酸锂。在粘土材料中,本公开的某些实施方式使用了具有至少部分层状结构的粘土材料。在本公开的某些实施方式中,在气凝胶组合物中作为火类添加剂的粘土材料具有至少一些水,如水合形式的水。添加剂可以处于水合结晶形式或可以在本公开的组合物的生产/加工中被水合。在某些实施方式中,火类添加剂还包括低熔点添加剂,其吸收热量而不改变化学组成。这类的实例是低熔点玻璃,如惰性玻璃珠。可以在本公开的组合物中有用的其它添加剂包括但不限于硅灰石(硅酸钙)和二氧化钛(TiO_2)。在某些实施方式中,其它添加剂可以包括红外遮光剂,如但不限于二氧化钛或碳化硅、陶瓷化剂(ceramifier),如但不限于低熔点玻璃粉、硅酸钙或者碳化剂(charformer),如但不限于磷酸盐和硫酸盐。在某些实施方式中,添加剂可能需要特殊加工考虑,如确保添加剂均匀分布且不会严重结块而导致产品性能变化的技术。加工技术可以包括其它静态和动态混合器、稳定剂、过程条件的调整以及本领域中已知的其它技术。

[0199] 本文所公开的气凝胶组合物中的添加剂的量可以取决于组合物所期望的性质。在溶胶凝胶组合物的制备和加工过程中所使用的添加剂的量通常是指相对于溶胶中二氧化硅含量的重量百分比。相对于二氧化硅含量,溶胶中添加剂的量可以在按重量计约5wt%至约70wt%之间改变。在某些实施方式中,溶胶中添加剂的量在相对于二氧化硅含量的10wt%至60wt%之间,并且在某些优选的实施方式中,它在相对于二氧化硅含量的20wt%至40wt%之间。在示例性实施方式中,溶胶中添加剂相对于二氧化硅含量的量在相对于二氧化硅含量的约5%至约20%、约10%至约20%、约10%至约30%、约10%至约20%、约30wt%至约50wt%、约35wt%至约45wt%或约35wt%至约40wt%的范围内。在某些实施方式中,溶胶中添加剂的量为相对于二氧化硅含量的至少约10wt%或相对于二氧化硅含量的约10wt%。在某些实施方式中,添加剂的量在相对于二氧化硅含量的约5wt%至约15wt%的范围内。在某些实施方式中,添加剂可以是不止一种类型。最终的气凝胶组合物中也可以存在一种或多种火类添加剂。在包括硅酸铝火类添加剂的一些优选实施方式中,添加剂以相

对于二氧化硅含量的约60-70wt %存在于气凝胶组合物中。例如,在包括硅酸铝火类添加剂,如高岭土,或硅酸铝火类添加剂,如高岭土与三水合氧化铝(“ATH”)的组合的一些优选实施方式中,存在于气凝胶组合物中的添加剂的总量为相对于二氧化硅含量的约30-40wt %。对于另一个实例,在其中添加剂包括碳化硅的一些优选实施方式中,存在于气凝胶组合物中的添加剂的总量为相对于二氧化硅含量的约30-40wt %,例如,35wt %。对于另一个实例,在其中添加剂包括碳化硅的一些优选实施方式中,存在于气凝胶组合物中的添加剂的总量为相对于二氧化硅含量的约5-15wt %,例如,10wt %。

[0200] 当提及最终增强气凝胶组合物时,添加剂的量通常是指最终增强气凝胶组合物的重量百分比。最终增强气凝胶组合物中添加剂的量可以在按增强气凝胶组合物重量计的约1%至约50%、约1%至约25%或约10%至约25%之间改变。在示例性实施方式中,最终增强气凝胶组合物中添加剂的量在按增强气凝胶组合物重量计的约10%至约20%的范围内。在示例性实施方式中,作为组合物重量百分比的最终增强气凝胶组合物中添加剂的量为约1%、约2%、约3%、约4%、约5%、约6%、约7%、约8%、约9%、约10%、约11%、约12%、约13%、约14%、约15%、约16%、约17%、约18%、约19%、约20%或者在任何上述百分比之间的范围内。在某些实施方式中,最终增强气凝胶组合物中添加剂的量为按增强气凝胶组合物重量计的约15%。在某些实施方式中,最终增强气凝胶组合物中添加剂的量为按增强气凝胶组合物重量计的约13%。例如,在包括添加剂,如碳化硅的一些优选实施方式中,存在于气凝胶组合物中的添加剂的总量为按增强气凝胶组合物重量计的约10-20%,例如,约15%。对于另一个实例,在其中添加剂包括碳化硅的一些优选实施方式中,存在于气凝胶组合物中的添加剂的总量为按增强气凝胶组合物重量计的约3-5%,例如,约4%。

[0201] 在某些实施方式中,火类添加剂可以基于它们的热分解起始温度来进行分类或分组。例如,火类添加剂可以分类或分组为具有小于约200°C、小于约400°C或大于约400°C的热分解起始温度。例如,热分解起始温度小于约200°C的添加剂包括碳酸氢钠(NaHCO_3)、三水碳镁石($\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)以及石膏(二水合硫酸钙; $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)。对于另一个实例,热分解起始温度小于约400°C的添加剂包括三水合氧化铝(“ATH”)、水菱镁矿(水合碳酸镁; $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)和氢氧化镁(或二氢氧化镁;“MDH”)。对于另一个实例,热分解起始温度小于约400°C的添加剂包括埃洛石(硅酸铝; $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$)、高岭土或高岭石(硅酸铝; $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$)、勃姆石(氧化铝氢氧化物; $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$)或高温相变材料(PCM)。

[0202] 在本公开的某些实施方式中,粘土材料,例如,铝硅酸盐粘土,如埃洛石或高岭石,作为气凝胶组合物中的添加剂为脱水形式,例如,变埃洛石或偏高岭土。可以在本公开的组合物中有用的其它添加剂包括但不限于硅灰石(硅酸钙)和二氧化钛(TiO_2)。在某些实施方式中,其它添加剂可以包括红外遮光剂,如但不限于二氧化钛或碳化硅、陶瓷化剂,如但不限于低熔点玻璃粉、硅酸钙或碳化剂,如但不限于磷酸盐和硫酸盐。在某些实施方式中,添加剂可能需要特殊加工考虑,如确保添加剂均匀分布且不会严重结块而导致产品性能变化的技术。加工技术可以包括其它静态和动态混合器、稳定剂、过程条件的调整以及本领域中已知的其它技术。最终的气凝胶组合物中也可以存在一种或多种火类添加剂。

[0203] 在某些实施方式中,在本公开的气凝胶材料和组合物中包括添加剂,例如,铝硅酸盐粘土基材料,如埃洛石或高岭土,可以提供改善的高温收缩性质。用于高温收缩的示例性测试方法是“用于经受均匀加热的预制高温绝热体的线性收缩的标准测试方法”(ASTM

C356, ASTM国际, 西康舒霍肯, PA)。在这些测试中, 称为“热浸 (thermal soak)”时, 将材料暴露于高于1000°C的温度长达60分钟的持续时间。在某些示例性实施方式中, 本公开的气凝胶材料或组合物可以具有约20%或更小、约15%或更小、约10%或更小、约6%或更小、约5%或更小、4%或更小、3%或更小、2%或更小、1%或更小或者在这些值中任何两个之间的范围内的高温收缩, 即线性收缩、宽度收缩、厚度收缩或任何维度的收缩的组合。

[0204] 在一些示例性实施方式中, 用于催化前体反应的某些碱催化剂可以导致气凝胶组合物中碱金属的痕量水平。气凝胶材料中碱金属 (例如钠或钾) 的痕量水平 (例如100至500ppm) 可以对高温收缩和热耐久性具有不利影响。然而, 不受任何具体机制或理论的束缚, 如埃洛石或高岭土的铝硅酸盐粘土基材料可以隔离逃逸性碱金属, 例如钠或钾, 借此减少或消除碱金属对收缩和热耐久性的影响。在本公开的某些实施方式中, 硅铝酸盐粘土材料为脱水形式, 例如, 变埃洛石或偏高岭土。例如, 相对于二氧化硅含量包含大于约0.5wt%的量的偏高岭土或变埃洛石的气凝胶材料或组合物可以显著降低热收缩和热耐久性。在示例性实施方式中, 气凝胶材料或组合物相对于二氧化硅含量可以包括约0.5wt%至约3.0wt%范围内的偏高岭土或变埃洛石的量。

[0205] 图1显示了根据本文所公开的实施方式的热控制构件材料样品的测试数据, 其中将650°C的温度施加于热控制构件的一个表面, 即热侧, 并且随时间测量热控制构件另一侧的温度, 即冷侧。对样品对应于实施例1的组合物, 以下将更详细地描述。样品A、B和C是本文所公开的包括高岭土作为添加剂的热控制构件的实施方式。样品A对应于实施例2的组合物, 以下将更详细地描述。样品B对应于以下实施例4的组合物。样品C对应于以下实施例3的组合物。如图1所示, 包括高岭土的组合物在冷面达到温度75°C的时间为约30秒, 在冷面达到温度120°C的时间为约1分钟, 在冷面达到温度150°C的时间为约90秒, 并且在冷面达到温度180°C的时间为约4分钟。在低于200°C的温度范围内, 以高岭土矿物作为添加剂时的不同寻常的有利表现令人惊讶且出乎意料。

[0206] 在本公开的某些实施方式中, 提供了制备具有火类性能的增强气凝胶组合物的方法。这些实施方式的火类组合物还具有足以在工业环境中用作绝热体的疏水性 (如通过水分吸收和低导热率所测量的) 以帮助满足日益增长的节能需求。为获得所期望的性质的这些组合, 简单加载添加剂或甚至火类添加剂将不会成功。尽管可以尝试多种排列和组合或多种添加剂并获得优化解决方案, 但这些努力并不总会成功, 并且存在对这些所期望的性质具有可重复质量控制的可行的生产风险。这些实施方式的重要方面在于评价组合物的热行为 (通过热重分析法或差示扫描量热法评价), 否则组合物将提供除耐火性以外的所有所期望的性质并且考虑与下层组合物的热分解起始温度, 或者作为另外一种选择, 火类添加剂在热分解起始时散发最大热量的温度或吸收最大热量的温度非常匹配的火类添加剂。

[0207] 在某些实施方式中, 最终组合物所期望的耐火性可以不仅包括固有性质, 如燃烧热 (ISO 1716), 而且还可以包括系统火焰性质, 如根据ISO 1182对火焰性能的反应。在ISO 1182的情况下, 当暴露于约750°C的温度的炉时评价重量损失、炉温升高和火焰时间。

[0208] 纤维或OCMF增强气凝胶组合物可以具有向系统添加可氧化有机内容物 (燃料) 的多种组分。另外, 它可以具有多种其它组分, 这些组分尽管不能作为燃料, 但是暴露于火时可以干扰燃烧。因此, 不可以简单地基于组成元素来预测这些系统的燃烧行为。在期望多种性质的情况下, 在某些实施方式中, 应在不考虑其火烧性质的情况下得到组合物, 并且应评

价所得组合物的热性能以找到适合的火类添加剂,火类添加剂将提供火烧性质而不会损害起始组合物所意欲提供的其它性质。

[0209] 在某些实施方式中,热分解起始是组合物的关键性质。在某些其它实施方式中,出于开发增强耐火性气凝胶组合物的目的,峰值放热温度可以是关键性质。当通过DSC曲线中多个峰识别组合物中存在的多种燃料组分时,通过将增强气凝胶组合物的峰值放热温度与具有在140°C、120°C、100°C或80°C内的吸热峰值放热温度的火类添加剂相匹配,这些组合物将很好地起作用。在多个实施方式中,吸热峰值放热温度在50°C以内。

[0210] 本公开的气凝胶材料和组合物已显示作为绝热材料高度有效。然而,本公开的方法和材料的应用并不意欲限制在与绝热体有关的应用。本公开的方法和材料可以应用于任何系统或应用,这将受益于由本公开的材料和方法所提供的性质或程序的独特组合。

[0211] 实施例

[0212] 以下实施例提供了本公开的多种非限制性实施方式和性质。在以下实施例中,添加剂的wt%以气凝胶组合物的总重量为100%作为参考。图1和图2是显示控制时间与温度行为的以下实施例的热控制构件的图。

[0213] 实施例1

[0214] 根据以上所公开的方法产生了玻璃纤维增强的二氧化硅气凝胶组合物。增强二氧化硅气凝胶组合物具有约3mm的厚度并且包括21.7wt%的合成无定形二氧化硅、12.2wt%的甲基硅烷化二氧化硅、62.27wt%的玻璃纤维和3.8wt%的铁氧化物(Fe_2O_3)。使用热表面性能测试,用热表面在650°C评价了该组合物的8英寸正方形样品。测量了在一段时间内样品组合物在冷面(cold face,冷表面)的温度。对于本实施例的样品组合物,在冷面达到75°C的温度的时间为约15秒,在冷面达到120°C的温度的时间为约30秒,在冷面达到150°C的温度的时间为约40秒并且在冷面达到180°C的温度的时间为约1分钟。本实施例的样品组合物的数据对应于图1的图中的“对照”。

[0215] 实施例2

[0216] 根据以上所公开的方法产生了玻璃纤维增强的二氧化硅气凝胶组合物。增强二氧化硅气凝胶组合物具有约3mm的厚度并且包括15.3wt%的合成无定形二氧化硅、8.6wt%的甲基硅烷化二氧化硅、37.8wt%的玻璃纤维和38.3wt%的高岭土。目标二氧化硅的密度为0.07g/cc。使用热表面性能测试,用热表面在650°C评价了该组合物的8英寸正方形样品。测量了在一段时间内样品组合物在冷面的温度。对于本实施例的样品组合物,在冷面达到75°C的温度的时间为约32秒,在冷面达到120°C的温度的时间为约1分钟,在冷面达到150°C的温度的时间为约90秒并且在冷面达到180°C的温度的时间为约4分钟。本实施例的样品组合物的数据对应于图1的图中的“A”。

[0217] 实施例3

[0218] 根据以上所公开的方法产生了玻璃纤维增强的二氧化硅气凝胶组合物。增强二氧化硅气凝胶组合物具有约3mm的厚度并且包括15.3wt%的合成无定形二氧化硅、8.6wt%的甲基硅烷化二氧化硅、37.8wt%的玻璃纤维和38.3wt%的高岭土。目标二氧化硅的密度为0.09g/cc。使用热表面性能测试,用热表面在650°C评价了该组合物的8英寸正方形样品。测量了在一段时间内样品组合物在冷面的温度。对于本实施例的样品组合物,在冷面达到75°C的温度的时间为约38秒,在冷面达到120°C的温度的时间为约68秒,在冷面达到150°C的

温度的时间为约102秒并且在冷面达到180°C的温度的时间为约4分钟。本实施例的样品组合物的数据对应于图1的图中的“C”。

[0219] 实施例4

[0220] 根据以上所公开的方法产生了玻璃纤维增强的二氧化硅气凝胶组合物。增强二氧化硅气凝胶组合物具有约3mm的厚度并且包括15.3wt %的合成无定形二氧化硅、8.6wt %的甲基硅烷化二氧化硅、37.8wt %的玻璃纤维和38.3wt %的高岭土和ATH的组合。目标二氧化硅的密度为0.07g/cc。使用热表面性能测试,用热表面在650°C评价了该组合物的8英寸正方形样品。测量了在一段时间内样品组合物在冷面的温度。对于本实施例的样品组合物,在冷面达到75°C的温度的时间为约36秒,在冷面达到120°C的温度的时间为约1分钟,在冷面达到150°C的温度的时间为约96秒并且在冷面达到180°C的温度的时间为约3分钟21秒。本实施例的样品组合物的数据对应于图1的图中的“B”。

[0221] 实施例5

[0222] 根据以上所公开的方法产生了玻璃纤维增强的二氧化硅气凝胶组合物。增强二氧化硅气凝胶组合物具有约3.5mm的厚度并且包括21.7wt %的合成无定形二氧化硅、12.2wt %的甲基硅烷化二氧化硅、62.27wt %的玻璃纤维和3.8wt %的铁氧化物(Fe_2O_3)。使用热表面性能测试,用热表面在650°C评价了该组合物的8英寸正方形样品。测量了在一段时间内样品组合物在冷面的温度。对于本实施例的样品组合物,在冷面达到75°C的温度的时间为约13秒,在冷面达到120°C的温度的时间为约22秒,在冷面达到150°C的温度的时间为约29秒并且在冷面达到180°C的温度的时间为约36秒。本实施例的样品组合物的数据对应于图2的图中的“对照”。

[0223] 实施例6

[0224] 通过在酸性条件下在乙醇中水解单独制备了甲基三乙氧基硅烷(MTES)和四乙氧基硅烷(TEOS)或聚硅酸乙酯(Silbond 40)两者的溶胶。调整溶胶材料的比例和浓度,从而从MTES获得约36wt %的疏水物含量并且在气凝胶材料内获得具有约8.0wt %的有机含量的气凝胶。相对于二氧化硅含量,将碳化硅(SiC)以至少35wt %的重量百分比掺入至合并的溶胶中。然后,将合并的溶胶搅拌不少于1小时。

[0225] 在足以达到约0.07-0.085g/cc的目标气凝胶密度的浓度,将氢氧化胍(2M)加入至合并的溶胶中。将含有SiC的催化溶胶浇注至纤维增强相中并使其胶凝。将纤维增强的湿凝胶在胶凝前和胶凝后立即使用重型不锈钢辊进行一系列模制步骤。使用定位在湿凝胶边缘的刚性不可压缩规块(gauge block)重复辊轧湿凝胶不超过4次并控制厚度为3.0mm。在室温下固化不超过1h后,将气凝胶材料在68°C在乙醇老化液中以约3:1的流体:凝胶比老化约12h。用超临界 CO_2 对老化的凝胶进行溶剂提取,然后在110°C干燥2h。

[0226] 纤维增强相是由纺织级玻璃纤维(E-玻璃组合物)组成的均匀非纺织材料,其约5.6mm厚,密度约250g/m²。所得的增强二氧化硅气凝胶组合物为约2.5mm厚,且按增强二氧化硅气凝胶组合物的重量计为约44 %的气凝胶(包含约28 %的合成无定形二氧化硅和约16 %的甲基硅烷化二氧化硅)、41 %的纤维玻璃和15 %的碳化硅,从而导致预期材料密度为约0.20g/cc(认为气凝胶密度为0.085g/cc)。

[0227] 使用热表面性能测试,用热表面在650°C评价了该组合物的8英寸正方形样品。测量了在一段时间内样品组合物在冷面的温度。对于本实施例的样品组合物,在冷面达到75

°C的温度的时间为约13秒,在冷面达到120°C的温度的时间为约24秒,在冷面达到150°C的温度的时间为约31秒并且在冷面达到180°C的温度的时间为约42秒。本实施例的样品组合物的数据对应于图2的图中的“E”

[0228] 实施例7

[0229] 通过在酸性条件下在乙醇中水解单独制备了甲基三乙氧基硅烷 (MTES) 和四乙氧基硅烷 (TEOS) 或聚硅酸乙酯 (Silbond 40) 两者的溶胶。调整溶胶材料的比例和浓度,从而从MTES获得约36wt %的疏水物含量并且在气凝胶材料内获得具有约8.0wt %的有机含量的气凝胶。相对于二氧化硅含量,将碳化硅 (SiC) 以至少35wt %的重量百分比掺入至合并的溶胶中。然后,将合并的溶胶搅拌不少于1小时。

[0230] 在足以达到约0.07-0.085g/cc的目标气凝胶密度的浓度,将氢氧化胍 (2M) 加入至合并的溶胶中。将含有SiC的催化溶胶浇注至纤维增强相中并使其胶凝。将纤维增强的湿凝胶在胶凝前和胶凝后立即使用重型不锈钢辊进行一系列模制步骤。使用定位在湿凝胶边缘的刚性不可压缩规块重复辊轧湿凝胶不超过4次并控制厚度为2.0mm。在室温下固化不超过1h后,将气凝胶材料在68°C在乙醇老化液中以约3:1的流体:凝胶比老化约12h。用超临界CO₂对老化的凝胶进行溶剂提取,然后在110°C干燥2h。

[0231] 纤维增强相是由纺织级玻璃纤维 (E-玻璃组合物) 组成的均匀非纺织材料,其约5.6mm厚,密度约250g/m²。所得的增强二氧化硅气凝胶组合物为约2.0mm厚,且按增强二氧化硅气凝胶组合物的重量计为约36 %的气凝胶 (包含约23 %的合成无定形二氧化硅和约13 %的甲基硅烷化二氧化硅)、51 %的纤维和13 %的碳化硅,从而导致预期材料密度为约0.20g/cc (认为气凝胶密度为0.085g/cc)。

[0232] 使用热表面性能测试,用热表面在650°C评价了该组合物的8英寸正方形样品。测量了在一段时间内样品组合物在冷面的温度。对于本实施例的样品组合物,在冷面达到75°C的温度的时间为约11秒,在冷面达到120°C的温度的时间为约21秒,在冷面达到150°C的温度的时间为约31秒并且在冷面达到180°C的温度的时间为约39秒。本实施例的样品组合物的数据对应于图2的图中的“D”。

[0233] 评价了压缩中的该组合物的样品。测量样品变形以提供样品的应力-应变关系。图3显示了该分析的数据。

[0234] 实施例8

[0235] 通过在酸性条件下在乙醇中水解单独制备了甲基三乙氧基硅烷 (MTES) 和四乙氧基硅烷 (TEOS) 或聚硅酸乙酯 (Silbond 40) 两者的溶胶。调整溶胶材料的比例和浓度,从而从MTES获得约36wt %的疏水物含量并且在气凝胶材料内获得具有约8.0wt %的有机含量的气凝胶。相对于二氧化硅含量,将碳化硅 (SiC) 以至少约10wt %的重量百分比掺入至合并的溶胶中。然后,将合并的溶胶搅拌不少于1小时。

[0236] 在足以达到约0.07-0.085g/cc的目标气凝胶密度的浓度,将氢氧化胍 (2M) 加入至合并的溶胶中。将含有SiC的催化溶胶浇注至纤维增强相中并使其胶凝。将纤维增强的湿凝胶在胶凝前和胶凝后立即使用重型不锈钢辊进行一系列模制步骤。使用定位在湿凝胶边缘的刚性不可压缩规块重复辊轧湿凝胶不超过4次并控制厚度为3.0mm。在室温下固化不超过1h后,将气凝胶材料在68°C在乙醇老化液中以约3:1的流体:凝胶比老化约12h。用超临界CO₂对老化的凝胶进行溶剂提取,然后在110°C干燥2h。

[0237] 纤维增强相是由纺织级玻璃纤维(E-玻璃组合物)组成的均匀非纺织材料,其约4mm厚,密度约 $225\text{g}/\text{m}^3$ 。所得的增强二氧化硅气凝胶组合物为约2.25mm厚,且按增强二氧化硅气凝胶组合物的重量计为约39%的气凝胶(包含约25%的合成无定形二氧化硅和约14%的甲基硅烷化二氧化硅)、57%的纤维玻璃和4%的碳化硅,从而导致预期材料密度为约 $0.16\text{g}/\text{cc}$ (认为气凝胶密度为 $0.075\text{g}/\text{cc}$)。

[0238] 使用热表面性能测试,用热表面在 650°C 评价了该组合物的8英寸正方形样品。测量了在一段时间内样品组合物在冷面的温度。对于本实施例的样品组合物,在冷面达到 75°C 的温度的时间为约9秒,在冷面达到 120°C 的温度的时间为约19秒,在冷面达到 150°C 的温度的时间为约25秒并且在冷面达到 180°C 的温度的时间为约34秒。在图4的图中显示了本实施例的样品组合物的数据。

[0239] 有效获得了上述优势以及根据上述描述而显而易见的那些优势。由于可以在不背离本发明的范围的情况下对上述构造进行某些改变,因此上述描述中所包括的或在附图中所显示的所有内容应被理解为说明性含义而非限制性含义。

[0240] 还应理解所附权利要求旨在涵盖本文所描述的本发明的所有一般和具体特征,并且就语言而言,据称本发明范围的所有陈述均落在它们之间。

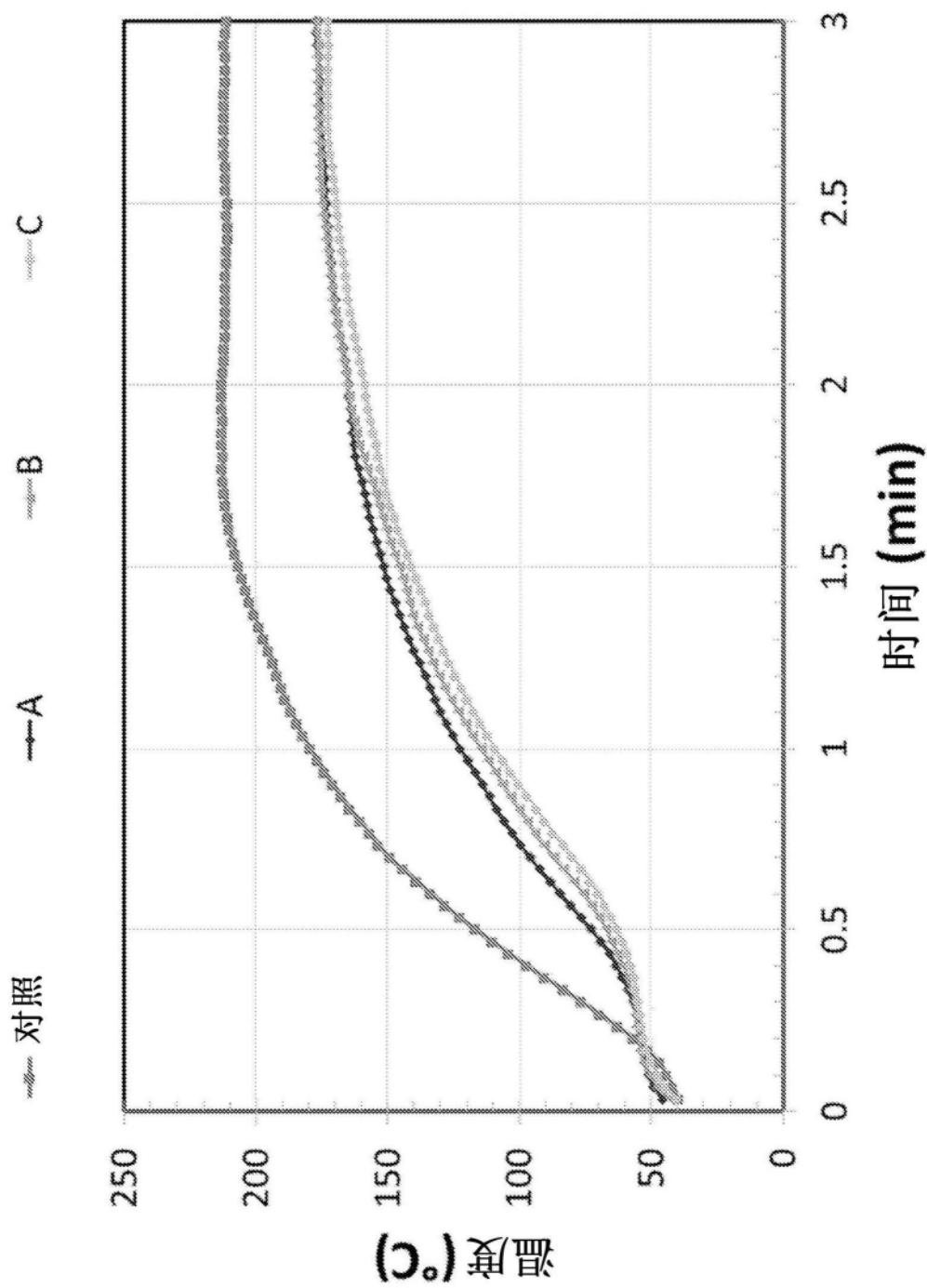


图1

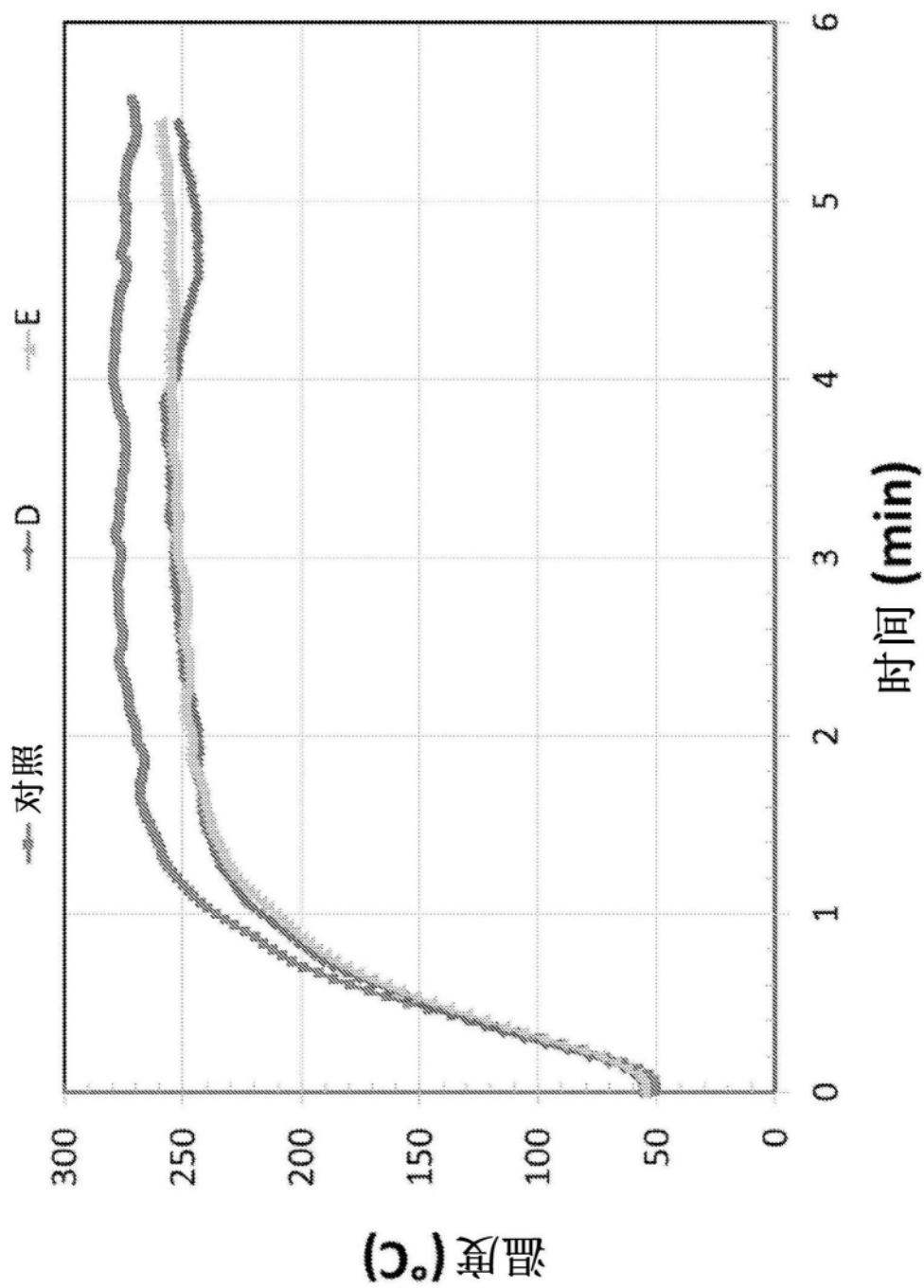


图2

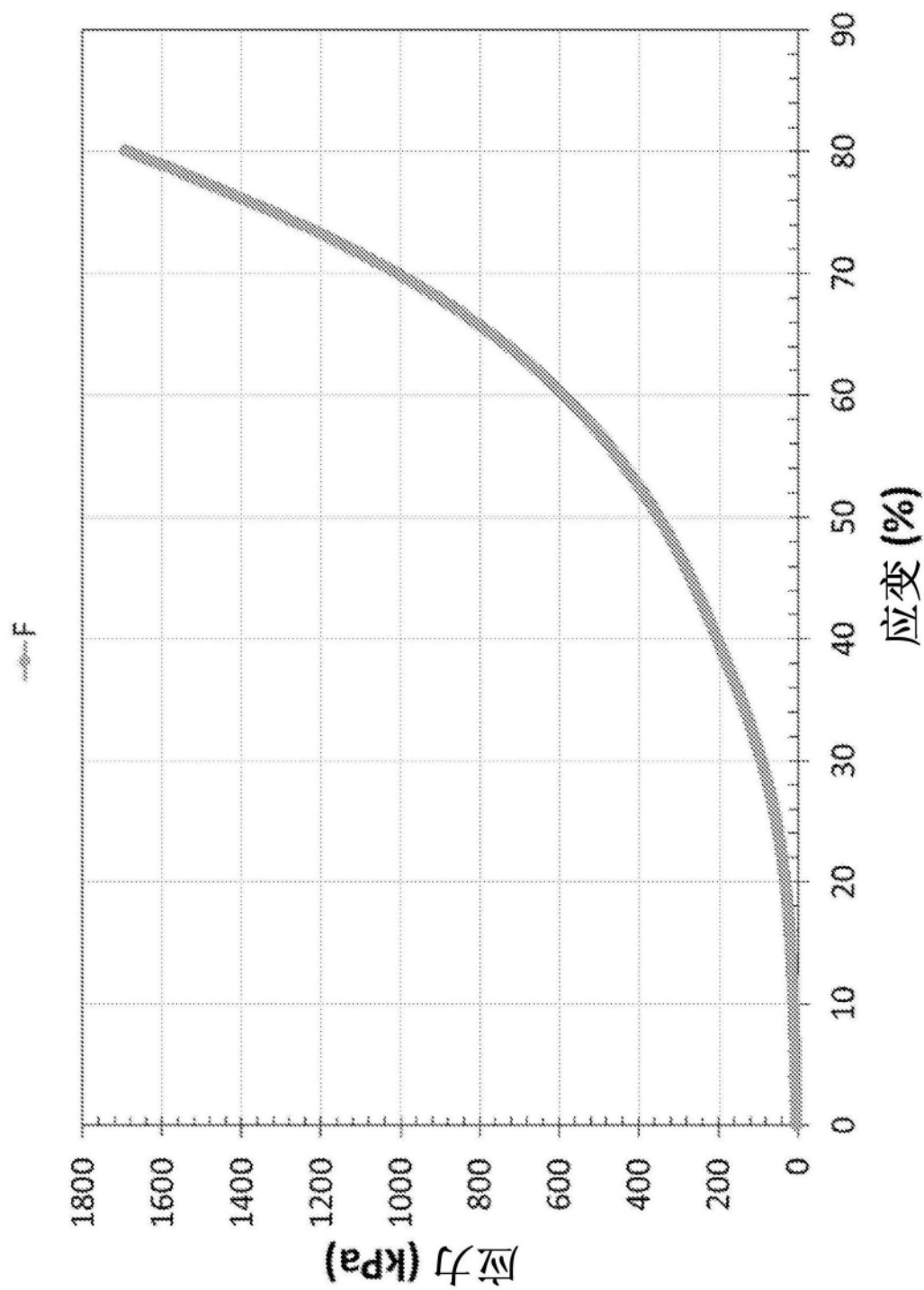


图3

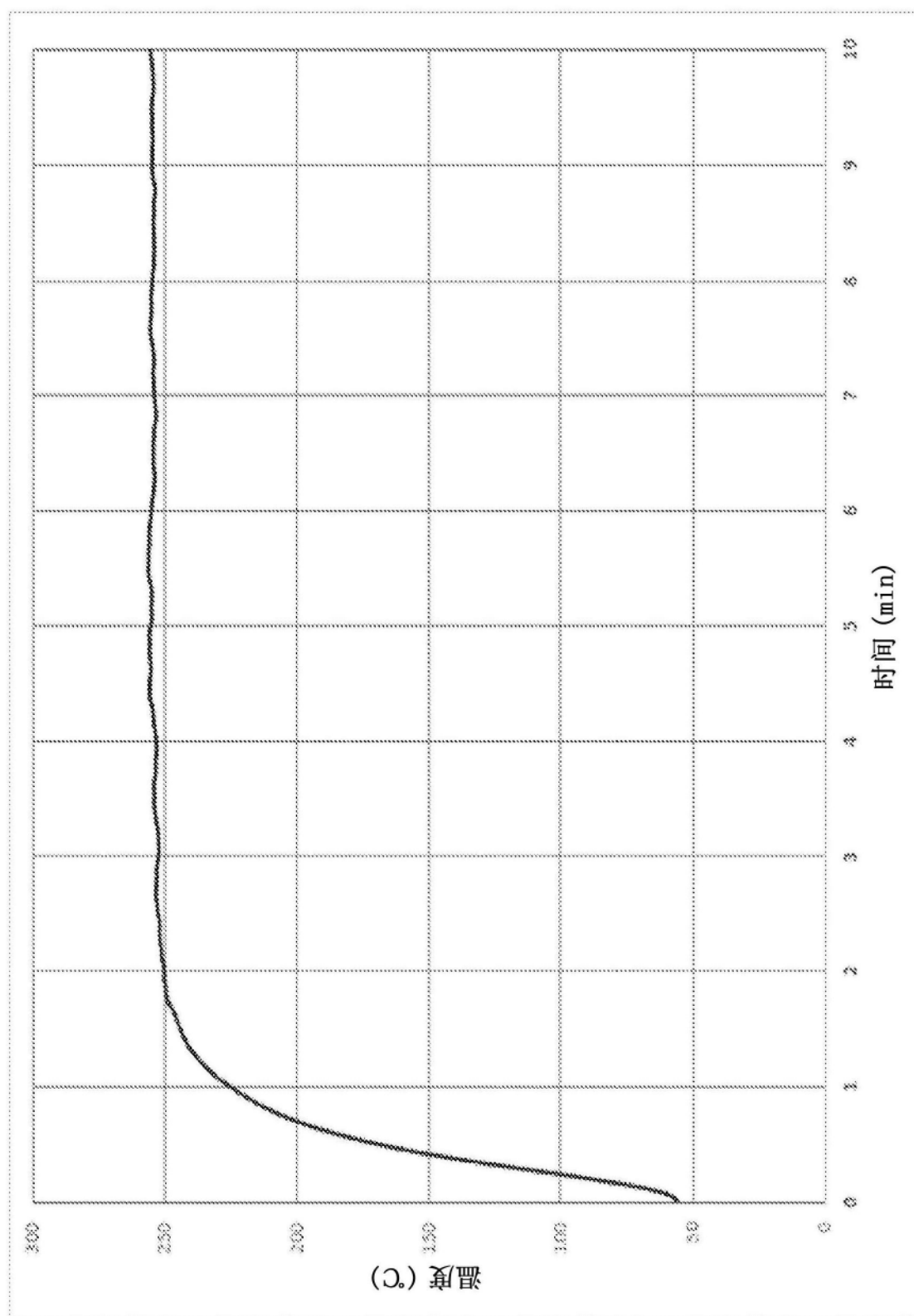


图4

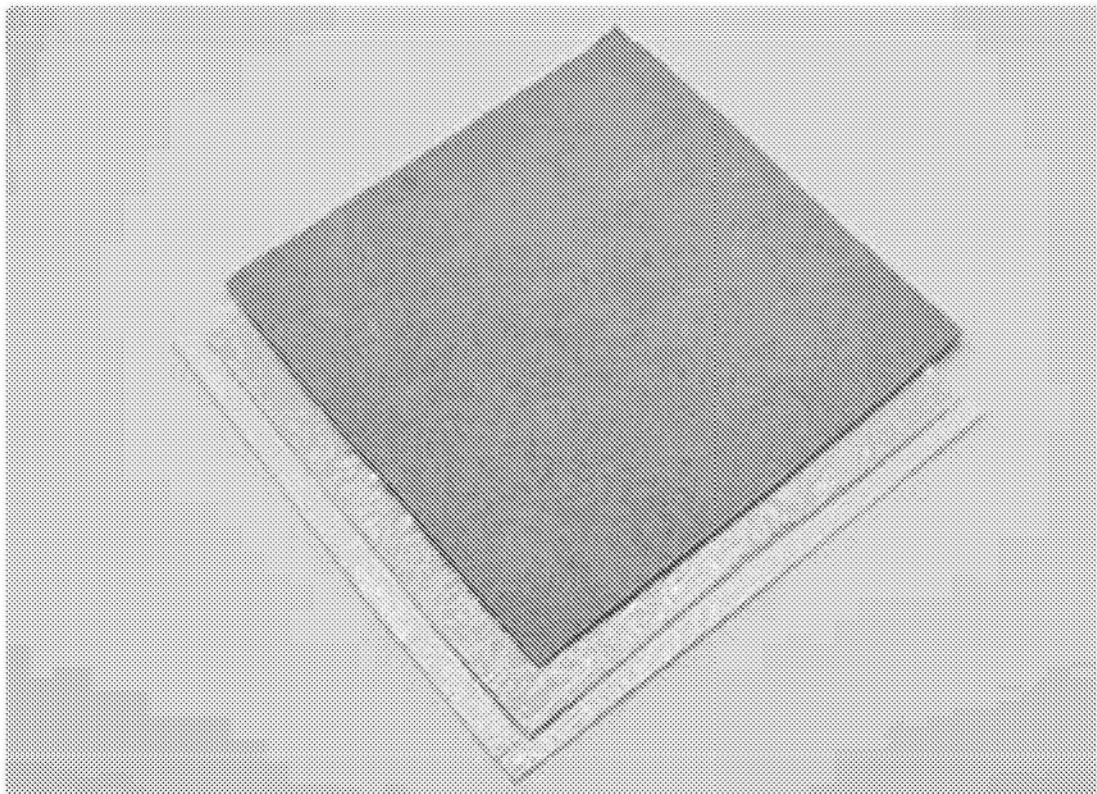


图5



图6

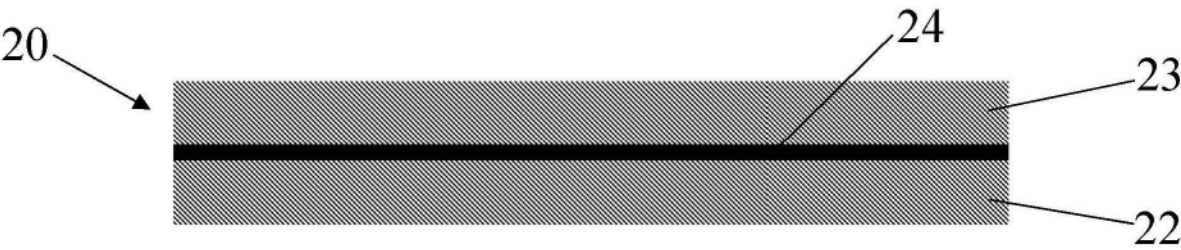


图7

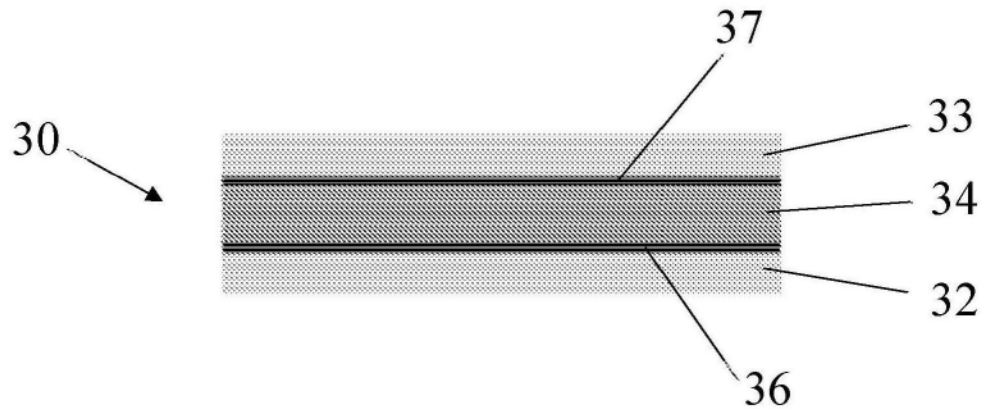


图8

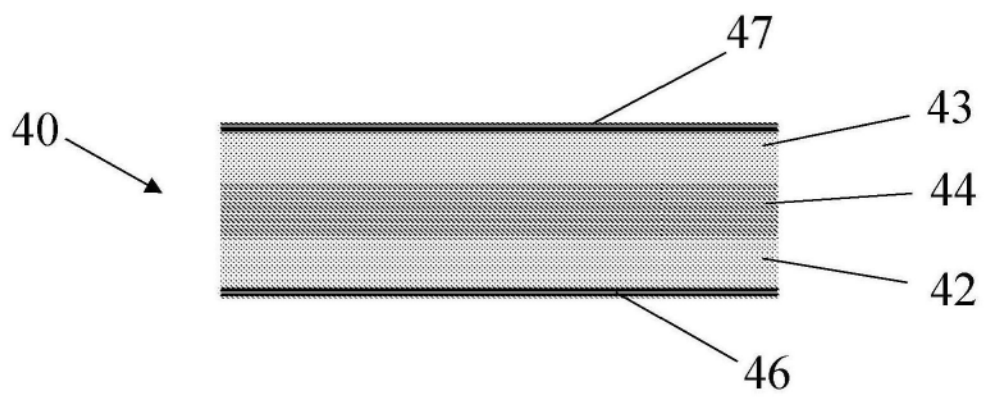


图9