



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115403274 A

(43) 申请公布日 2022. 11. 29

(21) 申请号 202210576532.4

(22) 申请日 2022.05.25

(71) 申请人 重庆大学

地址 400044 重庆市沙坪坝区沙正街174号

(72) 发明人 曾影 李新禄

(51) Int. Cl.

C03C 13/02 (2006.01)

C03B 37/06 (2006.01)

B01D 39/00 (2006.01)

H01M 50/437 (2021.01)

H01M 50/44 (2021.01)

C03C 25/44 (2006.01)

C03C 25/223 (2018.01)

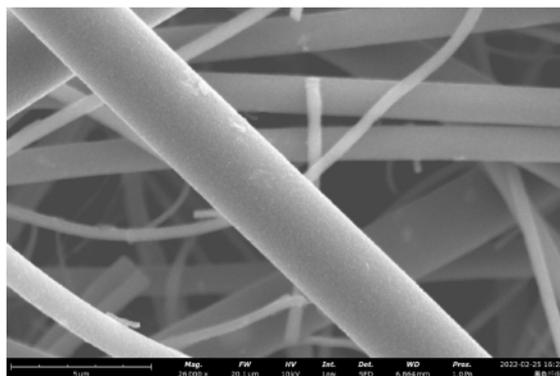
权利要求书1页 说明书9页 附图2页

(54) 发明名称

一种超细玻璃棉纤维复合材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种超细玻璃棉纤维复合材料及其制备方法,先制备出满足成分、纤维直径、抗张强度、渣球含量要求的超细玻璃棉纤维,再采用等离子体增强化学气相沉积的方法,在超细玻璃棉纤维表面上原位生长出碳纳米材料,赋予超细玻璃棉纤维更好的抗腐蚀能力、导热导电能力,增加力学性能,可应用于玻璃纤维滤纸、电池隔板、抗静电过滤材料的制备中。



1. 一种超细玻璃棉纤维,其特征在于,以质量百分比计,其组成如下:SiO₂96~100%, Al₂O₃0~2.5%, TiO₂0~0.65%, ZrO₂0~0.15%, B₂O₃0~0.7%, 其他金属氧化物0~0.015%;所述超细玻璃棉纤维的直径为0.1~5μm。

2. 权利要求1所述一种超细玻璃棉纤维的制备方法,其特征在于,具体步骤如下:

(A) 先通过火焰喷吹法制备以下质量百分比组成的特种玻璃棉:SiO₂52~65%、CaO13~20%、Al₂O₃12~15%、B₂O₃3~7%、MgO 2.5~5%、TiO₂0~1%、ZrO₂0~0.5%;

(B) 然后将1重量份特种玻璃棉加入50~90重量份75~85℃水中,搅拌混匀,接着加入质量浓度36~38%浓盐酸,使得盐酸浓度为1.8~2.5mol/L,以120~180r/min的搅拌速率搅拌4~4.5小时,过滤取固体,水洗至pH=6.5~7,烘干,即得。

3. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,步骤(A)中,所述特种玻璃棉的直径为0.1~5μm,抗张强度≥18N/cm²,渣球质量含量≤0.4%。

4. 一种超细玻璃棉纤维复合材料,其特征在于,是采用等离子体增强化学气相沉积法在权利要求1所述超细玻璃棉纤维表面生长纳米碳而得;其中,纳米碳的直径为10~100nm,纳米碳在复合材料中的质量占比为15~25%。

5. 权利要求4所述一种超细玻璃棉纤维复合材料的制备方法,其特征在于,具体步骤如下:

(1) 先将前述超细玻璃棉纤维置于真空管式炉中,管内气压≤0.1Pa,接着向真空管内通氢气和氩气,开启等离子体源,产生等离子体,升温至150℃保持10分钟以除去设备中残余空气和水蒸气;

(2) 然后在100~160分钟内,以恒定速率升温至900~950℃并保持30分钟,接着降温至600~750℃,并保持该温度,通入碳源混合气体,调节氢气流量为50~300sccm,调节炉内气压≤0.1Pa,保压10分钟以上,让碳纳米颗粒沉积在超细玻璃棉纤维表面;

(3) 关闭等离子体源,停止通入碳源混合气体和氢气,匀速降温至室温,降温结束后停止通入氩气;

(4) 再在超细玻璃棉纤维表层喷涂催化剂,室温烘干,转移至CVD气氛炉中,通入惰性保护气体,在气氛炉的恒温区,以10~20℃/min的速率升温至650~800℃保持恒温,通入碳源混合气体和氢气,进行碳纳米材料的生长,生长结束后自然降温至室温。

6. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于,所述碳源混合气体为甲烷、乙烷、乙炔或丙烷中的任一种或两种及以上的混合。

7. 根据权利要求6所述的制备方法,其特征在于,所述碳源混合气体为甲烷、乙炔、水蒸气的混合气体,三者流量分别为2~30sccm、2~20sccm、50~300sccm。

8. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于,所述催化剂为乙酰丙酮铁、二茂铁、乙酰丙酮合钴或乙酰丙酮镍中的任一种利用有机溶剂配制成的质量浓度0.2~5%溶液,所述有机溶剂为无水乙醇、苯、氯仿、丙酮、乙醚或己烷中的任一种。

9. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于,所述惰性保护气体为氩气、高纯氮气、氦气或氢气,通入速率为10~1000sccm。

10. 权利要求4所述一种超细玻璃棉纤维复合材料在制备玻璃纤维滤纸、电池隔板或抗静电过滤材料中的应用。

一种超细玻璃棉纤维复合材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于超细玻璃棉纤维技术领域,涉及一种超细玻璃棉纤维复合材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 玻璃纤维是一种性能优异的无机非金属材料,具有绝缘、耐热、阻燃、高强度等特性。根据JC/T978-2017《微纤维玻璃棉》介绍,微纤维玻璃棉即本文中的超细玻璃棉,指平均直径不大于 $4.5\mu\text{m}$ 的玻璃棉,常常广泛应用于过滤材料、防护材料、分离材料(聚结)、屏蔽材料、电池隔板、保温隔音等领域。

[0003] 玻璃棉纤维的性能与最终产品的性能息息相关,通常平均直径越细的玻璃棉纤维加工成为过滤材料或隔板具有较高的抗拉强度,这是因为平均直径越细,能够增加纤维之间的接触面积,增加纤维之间的摩擦力,从而使宏观条件下的玻璃纤维过滤材料或电池隔板具备较强的抗拉强度。同样因为平均直径的降低,会导致围观结构孔隙变小,从而增加玻璃纤维过滤材料的流体穿透阻力和电池隔板吸液能力。

[0004] 纳米碳材料是指分散相尺度至少有一维小于 100nm 的碳材料,碳纳米技术的研究相当活跃,多种多样的纳米碳结晶、针状、棒状、桶状等层出不穷,其中纳米碳纤维、纳米碳管等新型碳材料具有许多优异的物理和化学特性,如硬度、光学特性、耐热性、耐辐射特性、耐化学药品特性、电绝缘性、导电性、表面与界面特性等方面比其它材料优异,因此被广泛地应用于诸多领域。

[0005] 纳米碳材料和超细玻璃棉纤维复合后,会呈现不一样的性能特性,如专利申请CN108545966A,通过采用化学气相沉积的方法在直径为 $5\sim 100\mu\text{m}$ 的玻璃纤维上形成石墨烯层,所得到的石墨烯玻璃纤维复合材料与传统的玻璃纤维相比,具有更好的抗腐蚀能力,导热能力可提高 $2\sim 5$ 倍、力学强度可增强 $1\sim 2$ 倍。且该石墨烯玻璃纤维还具有了导电能力,其电阻约为 $5000\sim 20000\ \Omega/\text{cm}$ 。又如专利CN106245441B,将石墨烯有效均匀地分散涂覆在玻璃纤维上,且进一步增大纤维相互作用面积及界面结合力,以使得玻璃纤维过滤纸具有更加优异的强度和挺度。如专利申请CN112047646A,公开了一种石墨烯包覆玻璃纤维的制备方法,使玻璃纤维具备良好的传导效率。

[0006] 但是,采用表面涂覆和包裹工艺,碳材料并不能和玻璃纤维材料结合牢固,采用化学气相沉积的方式更为理想,但在超细玻璃棉纤维表面沉积碳纳米材料存在技术难度。超细玻璃棉的纤维直径较细,且耐温性有限,传统的化学气相沉积工艺通常在高温(大于 $800\text{ }^\circ\text{C}$)中进行,容易出现纤维熔融的情况,从而失去纤维结构特性。通过更改成分比例,可以提高玻璃纤维耐温性,但同时增加了制备超细纤维的难度,特别是当玻璃液中氧化硅、氧化铝等耐温成分含量超过 90% 时,无法通过火焰喷吹工艺制备纤维直径小于 $5\mu\text{m}$ 的超细玻璃棉纤维。采用传统无碱玻璃棉酸沥烧法,耐高温玻璃棉纤维的得率很低,通常在 50% 以下,且强度损失严重。

发明内容

[0007] 有鉴于此,本发明的目的在于提供一种超细玻璃棉纤维复合材料及其制备方法,赋予超细玻璃棉纤维更好的抗腐蚀能力、导热导电能力,增加力学性能,可应用于玻璃纤维滤纸、电池隔板、抗静电过滤材料的制备中。与传统的化学气相沉积法相比,具有较低能耗,成本更低的优点。

[0008] 为达到上述目的,本发明提供如下技术方案:

[0009] 1、一种超细玻璃棉纤维,以质量百分比计,其组成如下: SiO_2 96~100%, Al_2O_3 0~2.5%, TiO_2 0~0.65%, ZrO_2 0~0.15%, B_2O_3 0~0.7%,其他金属氧化物0~0.015%;所述超细玻璃棉纤维的直径为0.1~5 μm 。

[0010] 优选的,以质量百分比计,其组成如下: SiO_2 96.109~99.753%, Al_2O_3 0.041~2.476%, TiO_2 0.064~0.603%, ZrO_2 0.039~0.138%, B_2O_3 0.101~0.660%,其他金属氧化物0.002~0.014%。

[0011] 优选的,其他金属氧化物中单个组分的质量百分数含量为0~0.001%,其他金属氧化物包括 MgO 、 TiO_2 、 ZrO_2 。

[0012] 优选的,超细玻璃棉纤维的直径为1.5~3.5 μm ,进一步优选为1.8~2.8 μm 。

[0013] 优选的,超细玻璃棉纤维的抗张强度 $\geq 15\text{N}/\text{cm}^2$ 。

[0014] 2、上述一种超细玻璃棉纤维的制备方法,具体步骤如下:

[0015] (A) 先通过火焰喷吹法制备以下质量百分比组成的特种玻璃棉: SiO_2 52~65%、 CaO 13~20%、 Al_2O_3 12~15%、 B_2O_3 3~7%、 MgO 2.5~5%、 TiO_2 0~1%、 ZrO_2 0~0.5%;

[0016] (B) 然后将1重量份特种玻璃棉加入50~90重量份75~85 $^{\circ}\text{C}$ 水中,搅拌混匀,接着加入质量浓度36~38%浓盐酸,使得盐酸浓度为1.8~2.5 mol/L ,以120~180 r/min 的搅拌速率搅拌4~4.5小时,过滤取固体,水洗至 $\text{pH}=6.5\sim 7$,烘干,即得。

[0017] 优选的,步骤(A)中,特种玻璃棉的质量百分比组成如下: SiO_2 54.949%、 CaO 19.398%、 Al_2O_3 14.73%、 B_2O_3 6.235%、 MgO 3.862%、 TiO_2 0.649%、 ZrO_2 0.177%。

[0018] 优选的,步骤(A)中,所述特种玻璃棉的直径为0.1~5 μm ,抗张强度 $\geq 18\text{N}/\text{cm}^2$,渣球质量含量 $\leq 0.4\%$ 。

[0019] 优选的,步骤(B)中,利用45~55 $^{\circ}\text{C}$ 的水进行水洗。

[0020] 优选的,步骤(B)中,烘干的工艺条件为:150~190 $^{\circ}\text{C}$ 烘干2~2.5小时。

[0021] 3、一种超细玻璃棉纤维复合材料,是采用等离子体增强化学气相沉积法在前述超细玻璃棉纤维表面生长纳米碳而得;其中,纳米碳的直径为10~100 nm ,纳米碳在复合材料中的质量占比为15~25%。

[0022] 4、上述一种超细玻璃棉纤维复合材料的制备方法,具体步骤如下:

[0023] (1) 先将前述超细玻璃棉纤维置于真空管式炉中,管内气压 $\leq 0.1\text{Pa}$,接着向真空管内通氢气和氩气,开启等离子体源,产生等离子体,升温至150 $^{\circ}\text{C}$ 保持10分钟以除去设备中残余空气和水蒸气;

[0024] (2) 然后在100~160分钟内,以恒定速率升温至900~950 $^{\circ}\text{C}$ 并保持30分钟,接着降温至600~750 $^{\circ}\text{C}$,并保持该温度,通入碳源混合气体,调节氢气流量为50~300 sccm ,调节炉内气压 $\leq 0.1\text{Pa}$,保压10分钟以上,并保持10分钟以上,让碳纳米颗粒沉积在超细玻璃棉纤维表面;

[0025] (3) 关闭等离子体源, 停止通入碳源混合气体和氢气, 匀速降温至室温, 降温结束后停止通入氩气;

[0026] (4) 再在超细玻璃棉纤维表层喷涂催化剂, 室温烘干, 转移至CVD气氛炉中, 通入惰性保护气体, 在气氛炉的恒温区, 以10~20°C/min的速率升温至650~800°C保持恒温, 通入碳源混合气体和氢气, 进行碳纳米材料的生长, 生长结束后自然降温至室温。

[0027] 优选的, 步骤(2)中, 调节氢气流量为120~220sccm。

[0028] 优选的, 所述碳源混合气体为甲烷、乙烷、乙炔或丙烷中的任一种或两种及以上的混合。

[0029] 优选的, 所述碳源混合气体为甲烷、乙烷、乙炔、丙烷、水蒸气中的任一种或两种以上的混合。

[0030] 优选的, 所述碳源混合气体为甲烷、乙炔、水蒸气的混合气体, 三者流量分别为2~30sccm、2~20sccm、50~300sccm。

[0031] 进一步优选的, 三者流量分别为12~26sccm、3~19sccm、50~200sccm。

[0032] 优选的, 所述催化剂为乙酰丙酮铁、二茂铁、乙酰丙酮合钴或乙酰丙酮镍中的任一种利用有机溶剂配制成的质量浓度0.2~5%溶液, 所述有机溶剂为无水乙醇、苯、氯仿、丙酮、乙醚或己烷中的任一种。

[0033] 优选的, 所述惰性保护气体为氩气、高纯氮气、氦气或氖气, 通入速率为10~1000sccm。

[0034] 5、前述一种超细玻璃棉纤维复合材料在制备玻璃纤维滤纸、电池隔板或抗静电过滤材料中的应用。

[0035] 本发明的有益效果在于:

[0036] 本发明先制备出满足成分、纤维直径、抗张强度、渣球含量要求的超细玻璃棉纤维, 采用等离子体增强化学气相沉积的方法, 在超细玻璃棉纤维表面上原位生长出碳纳米材料, 赋予超细玻璃棉纤维更好的抗腐蚀能力、导热导电能力, 增加力学性能, 可应用于玻璃纤维滤纸、电池隔板、抗静电过滤材料的制备中。

[0037] 本发明采用等离子体增强化学气相沉积法, 使纳米碳材料可以和超细玻璃棉纤维结合牢靠, 赋予超细玻璃棉纤维更好的抗腐蚀能力、导热导电能力, 增加力学性能, 可应用于玻璃纤维滤纸、电池隔板、抗静电过滤材料的制备中。与传统化学气相沉积法相比, 具有较低能耗, 成本更低。

[0038] 本发明所得超细玻璃棉纤维, 除了可以用在空气过滤领域, 也可以用于液体过滤、异相同相分离领域(如油气分离、油水分离等)、电磁阻隔、导电导光膜等。

附图说明

[0039] 为了使本发明的目的、技术方案和有益效果更加清楚, 本发明提供如下附图进行说明。

[0040] 图1为没有负载纳米碳的特种玻璃棉纤维扫描电镜图(26000×)。

[0041] 图2为本发明超细玻璃棉纤维复合材料扫描电镜图(26000×)。

[0042] 图3为本发明超细玻璃棉纤维复合材料的扫描电镜能谱分析图。

具体实施方式

[0043] 下面将结合附图,对本发明的优选实施例进行详细的描述。

[0044] 本领域技术人员应当知晓,特种玻璃棉纤维采用的制造工艺是火焰喷吹法,很难将超细玻璃棉纤维的平均纤维直径固定在一个确切的值,通过工艺管控的方式,可以将平均纤维直径控制在一定范围内。因此,本发明所列举的实施例、对比例中采用的特种玻璃棉纤维的平均纤维直径为优选范围1.8-2.8 μm ,其纤维表面光滑,如图1所示。在实施例中,存在纤维直径范围在0.1-1.8 μm 以及2.8-5 μm 的超细玻璃棉纤维,同样获得了本发明中描述的技术效果。超细玻璃棉纤维由特种玻璃棉经过化学法制备,在酸溶液的条件下,特种玻璃棉中非氧化硅的成分会与酸反应,并逐渐剥离。这个反应会降低纤维表面光洁度,在负载纳米碳层阶段,让碳纳米颗粒可以更好的沉积在超细玻璃棉纤维表面,给纳米碳的生长提供了机会。

[0045] 实施例1

[0046] 制备超细玻璃棉,选用火焰喷吹工艺制备的特种玻璃棉纤维,其成分为:SiO₂54.949%、CaO19.398%、Al₂O₃14.73%、B₂O₃6.235%、MgO3.862%、TiO₂0.649%、ZrO₂0.177%,其强度为20N/cm²,平均纤维直径为2.1 μm ,渣球含量0.31%。将上述特种玻璃棉纤维在其80倍重量的80℃纯水中分散,并加入80℃的质量浓度36%浓盐酸混合,使得盐酸浓度为1.9mol/L,保持搅拌速度150r/min,搅拌时间4h。搅拌结束后,将特种棉用尼龙网过滤,用50℃的纯水清洗,至清洗后的水溶液的PH=7。将清洗后的特种玻璃棉放入烘箱中,180℃烘干2.5h,最终得到玻璃成分为SiO₂96.109%、Al₂O₃2.476%、TiO₂0.603%、ZrO₂0.138%、B₂O₃0.660%,其他金属氧化物总和0.014%。将超细玻璃棉置于真空管式炉中,管内气压0.09Pa,向真空管内通入氩气和氢气混合气体,将设备中残余空气排出。向真空管内通氢气和氩气,开启等离子体源,产生等离子体,升温至150℃保持10min以出去设备中残余空气和水蒸气。以5℃/min的速度升温,在150min内,升温至930℃并保持30min,然后降温至700℃,并保持该温度。通入甲烷、乙炔、水蒸气混合气体,其混合比为20sccm:11sccm:160sccm,调节氢气流量为152sccm。调节炉内气压稳定,并保持10min以上,让碳纳米颗粒沉积在超细玻璃棉纤维表面。关闭等离子体,停止通入碳源混合气体和氢气,匀速降温至室温,降温结束后停止通入氩气。在超细玻璃棉纤维表层喷洒质量浓度为1.8%的乙酰丙酮铁丙酮溶液作为催化剂,常温下烘干至室温。将烘干后的超细玻璃棉材料放置于CVD气氛炉中,通入氩气作为惰性保护气体,在气氛炉的恒温区,以15℃/min的速率升温至700℃保持恒温,通入甲烷、乙炔、氢气、水混合气体(混合比为20sccm:11sccm:152sccm:160sccm)进行碳纳米材料的生长,生长结束后自然降温至室温。

[0047] 最终在超细玻璃棉纤维表面得到质量浓度为18.4%的纳米碳层,如图2、图3所示,通过扫描电镜观察纳米碳层颗粒直径在10-100nm之间,得到的负载了纳米碳的超细玻璃棉的抗张强度为20.8N/cm²。

[0048] 实施例2

[0049] 制备超细玻璃棉,选用火焰喷吹工艺制备的特种玻璃棉纤维,其成分为:SiO₂54.949%、CaO19.398%、Al₂O₃14.73%、B₂O₃6.235%、MgO3.862%、TiO₂0.649%、ZrO₂0.177%,其强度为20N/cm²,平均纤维直径为2.1 μm ,渣球含量0.31%。将上述特种玻璃棉纤维在其80倍重量的80℃纯水中分散,并加入80℃的质量浓度36%浓盐酸混合,使得盐

酸浓度为2mol/L,保持搅拌速度150r/min,搅拌时间4.5h。搅拌结束后,将特种棉用尼龙网过滤,用50℃的纯水清洗,至清洗后的水溶液的PH=7。将清洗后的特种玻璃棉放入烘箱中,180℃烘干2.5h,最终得到玻璃成分为SiO₂96.985%、Al₂O₃1.847%、TiO₂0.558%、ZrO₂0.069%、B₂O₃0.53%,其他金属氧化物总和0.011%。将超细玻璃棉置于真空管式炉中,管内气压0.09Pa,向真空管内通入氩气和氢气混合气体,将设备中残余空气排出。向真空管内通氢气和氩气,开启等离子体源,产生等离子体,升温至150℃保持10min以出去设备中残余空气和水蒸气。以9℃/min的速度升温,在110min内,升温至950℃并保持30min,然后降温至720℃,并保持该温度。通入甲烷、乙炔、水蒸气混合气体,其混合比为20sccm:5sccm:50sccm,调节氢气流量为120sccm。调节炉内气压稳定,并保持10min以上,让碳纳米颗粒沉积在超细玻璃棉纤维表面。关闭等离子体,停止通入碳源混合气体和氢气,匀速降温至室温,降温结束后停止通入氩气。在超细玻璃棉纤维表层喷洒质量浓度为1.8%的乙酰丙酮铁丙酮溶液作为催化剂,常温下烘干至室温。将烘干后的超细玻璃棉材料放置于CVD气氛炉中,通入氩气作为惰性保护气体,在气氛炉的恒温区,以18℃/min的速率升温至750℃保持恒温,通入甲烷、乙炔、氢气、水混合气体(混合比为20sccm:5sccm:120sccm:50sccm)进行碳纳米材料的生长,生长结束后自然降温至室温。

[0050] 最终在超细玻璃棉纤维表面得到质量浓度为19.1%的纳米碳层,通过扫描电镜观察纳米碳层颗粒直径在10-100nm之间,得到的负载了纳米碳的超细玻璃棉的抗张强度为21.2N/cm²。

[0051] 实施例3

[0052] 制备超细玻璃棉,选用火焰喷吹工艺制备的特种玻璃棉纤维,其成分为:SiO₂54.949%、CaO19.398%、Al₂O₃14.73%、B₂O₃6.235%、MgO3.862%、TiO₂0.649%、ZrO₂0.177%,其强度为20N/cm²,平均纤维直径为2.1μm,渣球含量0.31%。将上述特种玻璃棉纤维在其80倍重量的80℃纯水中分散,并加入80℃的质量浓度36%浓盐酸混合,使得盐酸浓度为2.1mol/L,保持搅拌速度155r/min,搅拌时间4.3h。搅拌结束后,将特种棉用尼龙网过滤,用50℃的纯水清洗,至清洗后的水溶液的PH=7。将清洗后的特种玻璃棉放入烘箱中,180℃烘干2.5h,最终得到玻璃成分为SiO₂98.022%、Al₂O₃1.031%、TiO₂0.505%、ZrO₂0.083%、B₂O₃0.35%,其他金属氧化物总和0.009%。

[0053] 将超细玻璃棉置于真空管式炉中,管内气压0.1Pa,向真空管内通入氩气和氢气混合气体,将设备中残余空气排出。向真空管内通氢气和氩气,开启等离子体源,产生等离子体,升温至150℃保持10min以出去设备中残余空气和水蒸气。以7℃/min的速度升温,在110min内,升温至950℃并保持30min,然后降温至750℃,并保持该温度。通入甲烷、乙炔、水蒸气混合气体,其混合比为25sccm:15sccm:200sccm,调节氢气流量为140sccm。调节炉内气压稳定,并保持10min以上,让碳纳米颗粒沉积在超细玻璃棉纤维表面。关闭等离子体,停止通入碳源混合气体和氢气,匀速降温至室温,降温结束后停止通入氩气。在超细玻璃棉纤维表层喷洒质量浓度为1.8%的乙酰丙酮铁丙酮溶液作为催化剂,常温下烘干至室温。将烘干后的超细玻璃棉材料放置于CVD气氛炉中,通入氩气作为惰性保护气体,在气氛炉的恒温区,以20℃/min的速率升温至800℃保持恒温,通入甲烷、乙炔、氢气、水混合气体(混合比为25sccm:15sccm:140sccm:200sccm)进行碳纳米材料的生长,生长结束后自然降温至室温。

[0054] 最终在超细玻璃棉纤维表面得到质量浓度为19.6%的纳米碳层,通过扫描电镜观

察纳米碳层颗粒直径在10-100nm之间,得到的负载了纳米碳的超细玻璃棉的抗张强度为 $20.7\text{N}/\text{cm}^2$ 。

[0055] 实施例4

[0056] 制备超细玻璃棉,选用火焰喷吹工艺制备的特种玻璃棉纤维,其成分为: SiO_2 54.949%、 CaO 19.398%、 Al_2O_3 14.73%、 B_2O_3 6.235%、 MgO 3.862%、 TiO_2 0.649%、 ZrO_2 0.177%,其强度为 $20\text{N}/\text{cm}^2$,平均纤维直径为 $2.1\mu\text{m}$,渣球含量0.31%。将上述特种玻璃棉纤维在其80倍重量的 80°C 纯水中分散,并加入 80°C 的质量浓度36%浓盐酸混合,使得盐酸浓度为 $2.2\text{mol}/\text{L}$,保持搅拌速度 $155\text{r}/\text{min}$,搅拌时间4.3h。搅拌结束后,将特种棉用尼龙网过滤,用 50°C 的纯水清洗,至清洗后的水溶液的 $\text{PH}=7$ 。将清洗后的特种玻璃棉放入烘箱中, 180°C 烘干2.5h,最终得到玻璃成分为 SiO_2 98.923%、 Al_2O_3 0.359%、 TiO_2 0.356%、 ZrO_2 0.072%、 B_2O_3 0.28%,其他金属氧化物总和0.010%。

[0057] 将超细玻璃棉置于真空管式炉中,管内气压 0.1Pa ,向真空管内通入氩气和氢气混合气体,将设备中残余空气排出。向真空管内通氢气和氩气,开启等离子体源,产生等离子体,升温至 150°C 保持10min以出去设备中残余空气和水蒸气。以 $7^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度升温,在130min内,升温至 950°C 并保持30min,然后降温至 680°C ,并保持该温度。通入甲烷、乙炔、水蒸气混合气体,其混合比为 $12\text{sccm}:19\text{sccm}:120\text{sccm}$,调节氢气流量为 180sccm 。调节炉内气压稳定,并保持10min以上,让碳纳米颗粒沉积在超细玻璃棉纤维表面。关闭等离子体,停止通入碳源混合气体和氢气,匀速降温至室温,降温结束后停止通入氩气。在超细玻璃棉纤维表层喷洒质量浓度为1.8%的乙酰丙酮铁丙酮溶液作为催化剂,常温下烘干至室温。将烘干后的超细玻璃棉材料放置于CVD气氛炉中,通入氩气作为惰性保护气体,在气氛炉的恒温区,以 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 800°C 保持恒温,通入甲烷、乙炔、氢气、水混合气体(混合比为 $12\text{sccm}:19\text{sccm}:180\text{sccm}:120\text{sccm}$)进行碳纳米材料的生长,生长结束后自然降温至室温。

[0058] 最终在超细玻璃棉纤维表面得到质量浓度为20.1%的纳米碳层,通过扫描电镜观察纳米碳层颗粒直径在10-100nm之间,得到的负载了纳米碳的超细玻璃棉的抗张强度为 $21.1\text{N}/\text{cm}^2$ 。

[0059] 实施例5

[0060] 制备超细玻璃棉,选用火焰喷吹工艺制备的特种玻璃棉纤维,其成分为: SiO_2 54.949%、 CaO 19.398%、 Al_2O_3 14.73%、 B_2O_3 6.235%、 MgO 3.862%、 TiO_2 0.649%、 ZrO_2 0.177%,其强度为 $20\text{N}/\text{cm}^2$,平均纤维直径为 $2.1\mu\text{m}$,渣球含量0.31%。将上述特种玻璃棉纤维在其80倍重量的 80°C 纯水中分散,并加入 80°C 的质量浓度36%浓盐酸混合,使得盐酸浓度为 $2.3\text{mol}/\text{L}$,保持搅拌速度 $160\text{r}/\text{min}$,搅拌时间4.3h。搅拌结束后,将特种棉用尼龙网过滤,用 50°C 的纯水清洗,至清洗后的水溶液的 $\text{PH}=7$ 。将清洗后的特种玻璃棉放入烘箱中, 180°C 烘干2.5h,最终得到玻璃成分为 SiO_2 99.210%、 Al_2O_3 0.261%、 TiO_2 0.248%、 ZrO_2 0.068%、 B_2O_3 0.21%,其他金属氧化物总和0.003%。

[0061] 将超细玻璃棉置于真空管式炉中,管内气压 $\leq 0.1\text{Pa}$,向真空管内通入氩气和氢气混合气体,将设备中残余空气排出。向真空管内通氢气和氩气,开启等离子体源,产生等离子体,升温至 150°C 保持10min以出去设备中残余空气和水蒸气。以 $9^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度升温,在110min内,升温至 950°C 并保持30min,然后降温至 660°C ,并保持该温度。通入甲烷、乙炔、水蒸气混合气体,其混合比为 $26\text{sccm}:3\text{sccm}:60\text{sccm}$,调节氢气流量为 220sccm 。调节炉内气压

稳定,并保持10min以上,让碳纳米颗粒沉积在超细玻璃棉纤维表面。关闭等离子体,停止通入碳源混合气体和氢气,匀速降温至室温,降温结束后停止通入氩气。在超细玻璃棉纤维表层喷洒质量浓度为1.8%的乙酰丙酮铁丙酮溶液作为催化剂,常温下烘干至室温。将烘干后的超细玻璃棉材料放置于CVD气氛炉中,通入氩气作为惰性保护气体,在气氛炉的恒温区,以18℃/min的速率升温至750℃保持恒温,通入甲烷、乙炔、氢气、水混合气体(混合比为26sccm:3sccm:220sccm:60sccm)进行碳纳米材料的生长,生长结束后自然降温至室温。

[0062] 最终在超细玻璃棉纤维表面得到质量浓度为21.3%的纳米碳层,通过扫描电镜观察纳米碳层颗粒直径在10-100nm之间,得到的负载了纳米碳的超细玻璃棉的抗张强度为21.6N/cm²。

[0063] 实施例6

[0064] 制备超细玻璃棉,选用火焰喷吹工艺制备的特种玻璃棉纤维,其成分为:SiO₂54.949%、CaO19.398%、Al₂O₃14.73%、B₂O₃6.235%、MgO3.862%、TiO₂0.649%、ZrO₂0.177%,其强度为20N/cm²,平均纤维直径为2.1μm,渣球含量0.31%。将上述特种玻璃棉纤维在其80倍重量的80℃纯水中分散,并加入80℃的质量浓度36%浓盐酸混合,使得盐酸浓度为2.4mol/L,保持搅拌速度160r/min,搅拌时间4.5h。搅拌结束后,将特种棉用尼龙网过滤,用50℃的纯水清洗,至清洗后的水溶液的PH=7。将清洗后的特种玻璃棉放入烘箱中,180℃烘干2.5h,最终得到玻璃成分为SiO₂99.753%、Al₂O₃0.041%、TiO₂0.064%、ZrO₂0.039%、B₂O₃0.101%,其他金属氧化物总和0.002%。

[0065] 将超细玻璃棉置于真空管式炉中,管内气压0.1Pa,向真空管内通入氩气和氢气混合气体,将设备中残余空气排出。向真空管内通氢气和氩气,开启等离子体源,产生等离子体,升温至150℃保持10min以出去设备中残余空气和水蒸气。以9℃/min的速度升温,在110min内,升温至950℃并保持30min,然后降温至740℃,并保持该温度。通入甲烷、乙炔、水蒸气混合气体,其混合比为20sccm:5sccm:50sccm,调节氢气流量为120sccm。调节炉内气压稳定,并保持10min以上,让碳纳米颗粒沉积在超细玻璃棉纤维表面。关闭等离子体,停止通入碳源混合气体和氢气,匀速降温至室温,降温结束后停止通入氩气。在超细玻璃棉纤维表层喷洒质量浓度为1.8%的乙酰丙酮铁丙酮溶液作为催化剂,常温下烘干至室温。将烘干后的超细玻璃棉材料放置于CVD气氛炉中,通入氩气作为惰性保护气体,在气氛炉的恒温区,以14℃/min的速率升温至700℃保持恒温,通入甲烷、乙炔、氢气、水混合气体(混合比为20sccm:5sccm:120sccm:50sccm)进行碳纳米材料的生长,生长结束后自然降温至室温。

[0066] 最终在超细玻璃棉纤维表面得到质量浓度为22.6%的纳米碳层,通过扫描电镜观察纳米碳层颗粒直径在10-100nm之间,得到的负载了纳米碳的超细玻璃棉的抗张强度为21.9N/cm²。

[0067] 对比例1

[0068] 火焰喷吹法制备超细玻璃棉,玻璃成分为SiO₂53.649%、Al₂O₃15.75%、TiO₂0.649%、ZrO₂0.077%、B₂O₃5.135%,其他金属氧化物总和24.74%,这里的其他金属氧化物主要包括氧化钙、氧化镁、氧化钠、氧化钾,同时还有少量其他金属杂质,其来源主要来自于玻璃制备的矿石原料以及窑炉中自带的杂质。平均纤维直径为2.2μm,抗张强度19N/cm²,渣球含量0.25%。

[0069] 将超细玻璃棉置于真空管式炉中,管内气压0.1Pa,向真空管内通入氩气和氢气混

合气体,将设备中残余空气排出。以9°C/min的速度升温,在110min内,升温至880-900°C。通入甲烷、乙炔、水蒸气混合气体,其混合比为20sccm:5sccm:50sccm,调节氢气流量为120sccm。调节炉内气压稳定,并保持一段时间,让碳纳米颗粒沉积在超细玻璃棉纤维表面。匀速降温至室温,停止通入气体。在超细玻璃棉纤维表层喷洒质量浓度为1.8%的乙酰丙酮铁丙酮溶液作为催化剂,常温下烘干至室温。将烘干后的超细玻璃棉材料放置于CVD气氛炉中,通入氩气作为惰性保护气体,在气氛炉的恒温区,以20°C/min的速率升温至800°C保持恒温,通入甲烷、乙炔、氢气、水混合气体(混合比为20sccm:5sccm:120sccm:50sccm)进行碳纳米材料的生长,生长结束后自然降温至室温。

[0070] 最终该超细玻璃棉纤维在反应炉中熔融,纤维结构被破坏,材料表面负载了纳米碳,但超细玻璃棉纤维发脆,丧失了抗张强度,未得到本发明描述的技术效果。

[0071] 对比例2

[0072] 制备超细玻璃棉,选用火焰喷吹工艺制备的特种玻璃棉纤维,其成分为:SiO₂54.949%、CaO19.398%、Al₂O₃14.73%、B₂O₃6.235%、MgO3.862%、TiO₂0.649%、ZrO₂0.177%,其强度为20N/cm²,平均纤维直径为2.1μm,渣球含量0.31%。将上述特种玻璃棉纤维在80°C的纯水中分散,并按1:80的质量比与80°C的2.0mol/L盐酸溶液混合,保持搅拌速度150r/min,搅拌时间2.0h。搅拌结束后,将特种棉用尼龙网过滤,用50°C的纯水清洗,至清洗后的水溶液的PH=7。将清洗后的特种玻璃棉放入烘箱中,180°C烘干2.5h,最终得到玻璃成分为SiO₂67.394%、Al₂O₃16.124%、TiO₂0.721%、ZrO₂0.152%、B₂O₃9.173%,其他金属氧化物总和6.436%,这里的其他金属氧化物主要包括氧化钙、氧化镁、氧化钠、氧化钾,同时还有少量其他金属杂质,其来源主要来自于玻璃制备的矿石原料以及窑炉中自带的杂质。将超细玻璃棉置于真空管式炉中,管内气压5Pa,向真空管内通入氩气和氢气混合气体,将设备中残余空气排出。以15°C/min的速度升温,升温至900-1100°C。通入甲烷、乙炔、水蒸气混合气体,其混合比为20sccm:5sccm:50sccm,调节氢气流量为120sccm。调节炉内气压稳定,并保持一段时间,让碳纳米颗粒沉积在超细玻璃棉纤维表面。匀速降温至室温,停止通入气体。在超细玻璃棉纤维表层喷洒质量浓度为1.8%的乙酰丙酮铁丙酮溶液作为催化剂,常温下烘干至室温。将烘干后的超细玻璃棉材料放置于CVD气氛炉中,通入氩气作为惰性保护气体,在气氛炉的恒温区,以20°C/min的速率升温至800°C保持恒温,通入甲烷、乙炔、氢气、水混合气体(混合比为20sccm:5sccm:120sccm:50sccm)进行碳纳米材料的生长,生长结束后自然降温至室温。

[0073] 最终该超细玻璃棉纤维在反应炉中熔融,纤维结构被破坏,材料表面未发现负载了纳米碳,未得到本发明描述的技术效果。

[0074] 对比例3

[0075] 制备超细玻璃棉,选用火焰喷吹工艺制备的特种玻璃棉纤维,其成分为:SiO₂54.949%、CaO19.398%、Al₂O₃14.73%、B₂O₃6.235%、MgO3.862%、TiO₂0.649%、ZrO₂0.177%,其强度为20N/cm²,平均纤维直径为2.1μm,渣球含量0.31%。将上述特种玻璃棉纤维在80°C的纯水中分散,并按1:80的质量比与80°C的2.0mol/L盐酸溶液混合,保持搅拌速度150r/min,搅拌时间3.0h。搅拌结束后,将特种棉用尼龙网过滤,用50°C的纯水清洗,至清洗后的水溶液的pH=7。将清洗后的特种玻璃棉放入烘箱中,180°C烘干2.5h,最终得到玻璃成分为SiO₂79.307%、Al₂O₃11.373%、TiO₂0.847%、ZrO₂0.203%、B₂O₃8.114%,其他金

属氧化物总和0.156%。

[0076] 将超细玻璃棉置于真空管式炉中,管内气压5Pa,向真空管内通入氩气和氢气混合气体,将设备中残余空气排出。以15°C/min的速度升温,升温至900-1100°C,通入甲烷气体。调节炉内气压稳定,并保持一段时间,让碳纳米颗粒沉积在超细玻璃棉纤维表面。匀速降温至室温,停止通入气体。在超细玻璃棉纤维表层喷洒质量浓度为1.8%的乙酰丙酮铁丙酮溶液作为催化剂,常温下烘干至室温。将烘干后的超细玻璃棉材料放置于CVD气氛炉中,通入氩气作为惰性保护气体,在气氛炉的恒温区,以20°C/min的速率升温至800°C保持恒温,通入甲烷气体进行碳纳米材料的生长,生长结束后自然降温至室温。

[0077] 最终该超细玻璃棉纤维在反应炉中熔融,纤维结构被破坏,材料表面未发现负载了纳米碳,未得到本发明描述的技术效果。

[0078] 最后说明的是,以上优选实施例仅用以说明本发明的技术方案而非限制,尽管通过上述优选实施例已经对本发明进行了详细的描述,但本领域技术人员应当理解,可以在形式上和细节上对其作出各种各样的改变,而不偏离本发明权利要求书所限定的范围。

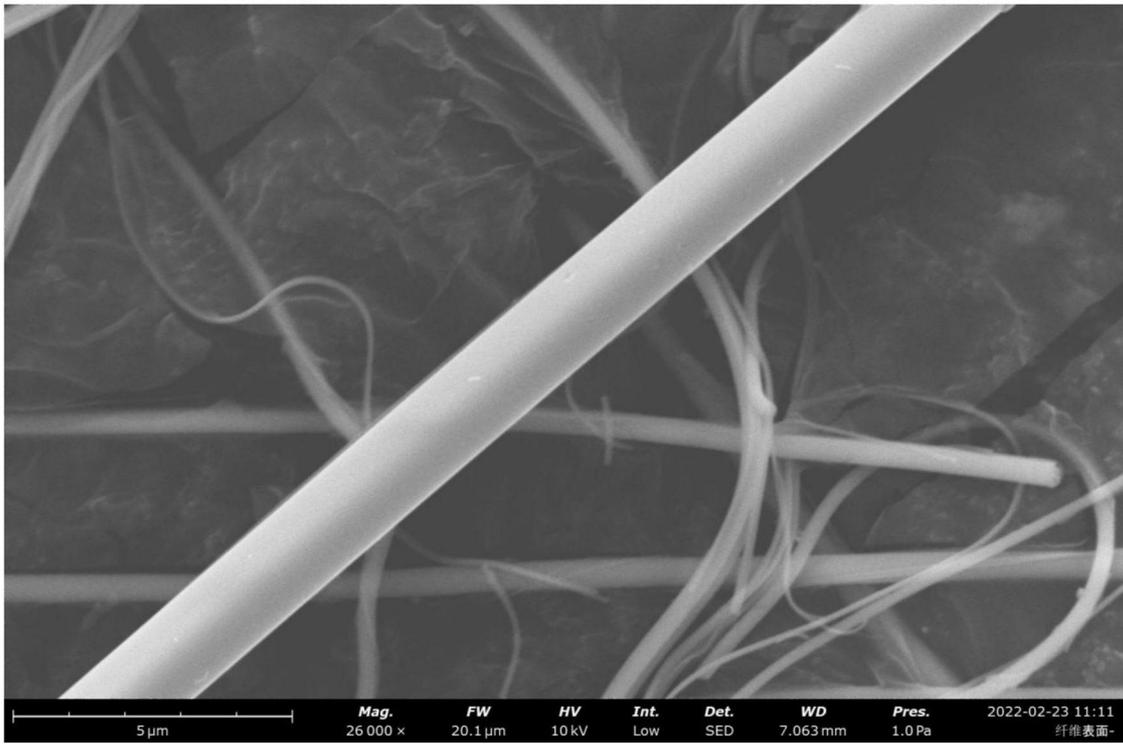


图1

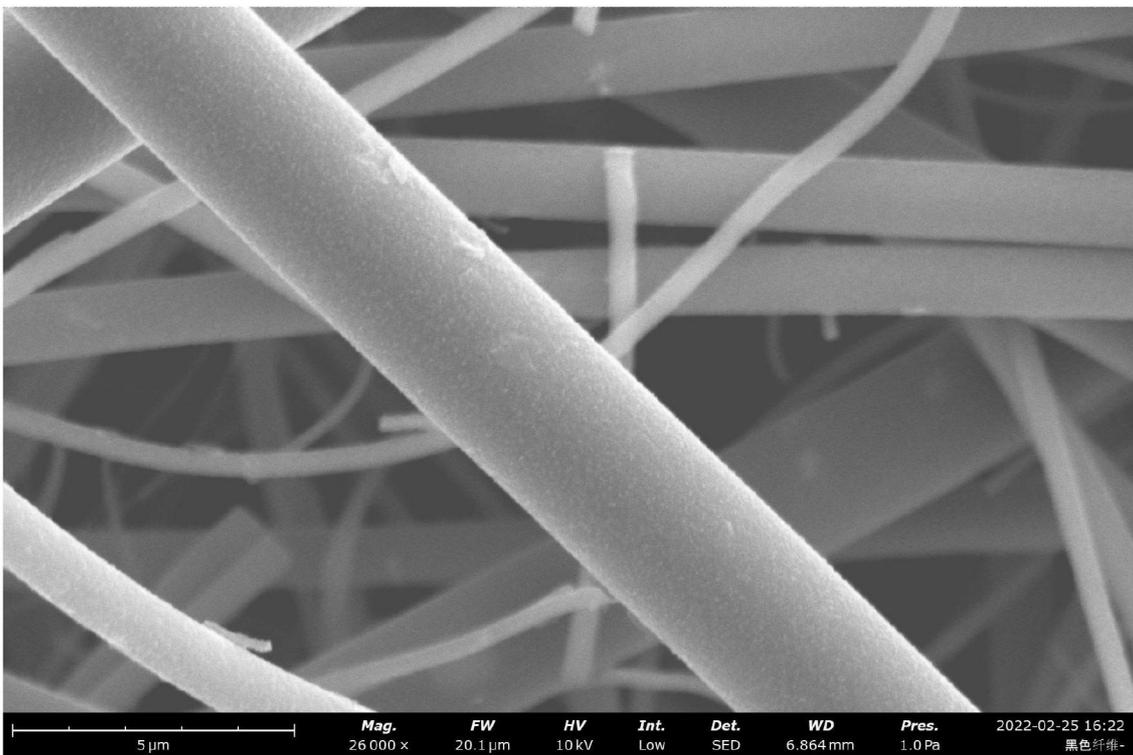
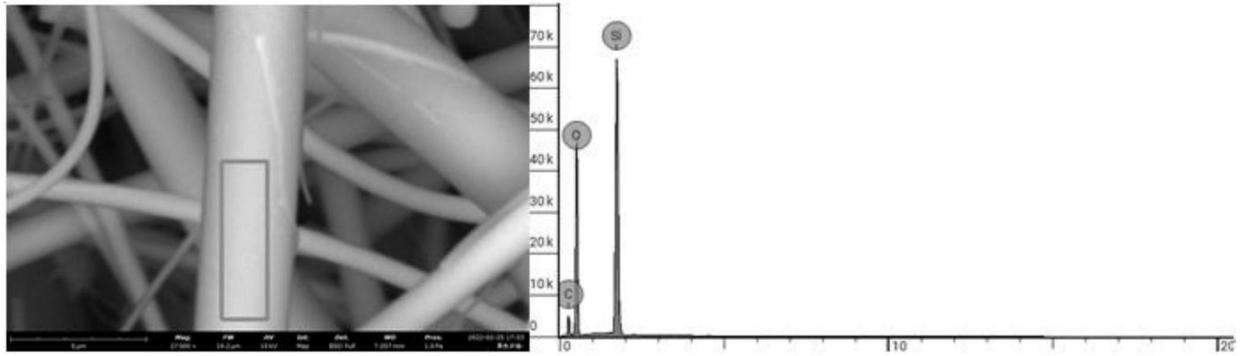


图2



Element Number 原子序数	Element Symbol 元素符号	Element Name 元素名称	Atomic Conc. 原子浓度(%)	Weight Conc. 质量浓度 (%)
6	C	Carbon	26.746	18.400
8	O	Oxygen	52.372	48.000
14	Si	Silicon	20.882	33.600

图3