

低成本玄武岩纤维增强气凝胶复合材料的制备及其高温性能

杨泽时, 周家乐, 张 津, 连 勇

(北京科技大学新材料技术研究院, 北京市腐蚀磨损与表面技术重点实验室, 北京 100083)

摘 要: 针对新能源汽车锂离子电池的热失控风险, 采用常压干燥工艺开发玄武岩纤维增强气凝胶复合材料隔热垫。通过调控正硅酸四乙酯(TEOS)含量, 优化了复合材料的常温性能, 并筛选出最优 TEOS 浓度的材料进行加热处理和火焰灼烧实验, 以研究其高温性能。结果表明: TEOS 浓度显著影响气凝胶的结构与性能, 当 TEOS 浓度为 1 mol/L 时, 复合材料呈现优异的常温综合性能: 导热系数可低至 0.0254 W/(m·K), 压缩强度为 121 kPa 且压力释放后保持结构完整; 同时, 该复合材料也具有优异的高温性能: 在 500 °C 时导热系数仅为 0.0494 W/(m·K), 700 °C 处理 24 h 后, 材料仍然保留丰富的介孔结构, 在 1090 °C 火焰灼烧 20 min 后, 仅表层 2 mm 厚度发生烧结。

关键词: 玄武岩纤维针刺毡; 气凝胶复合材料; 力学性能; 常压干燥; 隔热性能

中图分类号: TB332 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2026)06-2045-12

网络出版时间: 2026-05-12



锂离子动力电池具有能量密度高的优点, 但易受外部机械作用或过度充电影响造成热失控, 致使电池起火爆燃并快速扩散至电池整体, 造成财产损失甚至危及生命安全^[1]。被动热防护系统是阻止锂电池热失控发生及热蔓延的最经济、简单且有效的策略之一^[2]。主流三元锂电池热失控表面温度可达 700 °C, 这对隔热材料的高温稳定性提出了严峻挑战。

传统隔热材料如云母片、陶瓷纤维棉等无法有效阻止电池热蔓延的发生。纤维增强气凝胶毡凭借不燃性、隔热性能好^[3]、可压缩^[4]等优势, 已成为当前电池被动热防护材料的首要选择, 能有效阻止电池热蔓延的发生^[5], 这类材料优异的隔热性能主要源于其核心组分——二氧化硅气凝胶。二氧化硅气凝胶具有由二氧化硅次级粒子构成的三维网状纳米孔结构, 因此, 具有极高的孔隙率(可达 99.8%)和比表面积(500~1500 m²/g), 是已知密度最低的固体材料之一^[6-9], 其独特的纳米孔结构赋予其多尺度的传热抑制机制: 纳米级孔隙尺寸小于空气分子的平均自由程, 能有效阻隔气体的对流传热; 多孔结构极大地延长了固体热传导路径; 同时, 高比表面

积的孔壁能有效阻隔红外辐射传热^[10], 上述机制的协同作用使其成为导热系数最低[约 0.014 W/(m·K)]的固体材料之一^[11-13]。

然而, 二氧化硅气凝胶由微观多孔结构构成, 存在机械强度低、易破碎及掉粉等问题, 制约了其实际应用。为克服这些局限, 采用纤维增强被证明是提升其力学与服役性能的有效途径^[14-16]。Peng 等^[17]通过超临界干燥制备的莫来石纤维增强氧化铝-二氧化硅气凝胶复合材料, 在 1500 °C 火焰下仍能保持较低的收缩率和隔热效果。Li 等^[18]通过常压干燥制备了具有 0.023 W/(m·K)低导热系数的柔性芳纶纤维增强二氧化硅气凝胶复合材料, 这种复合材料的弯曲模量为 1.42 MPa, 弯曲强度为 0.18 MPa。Wu 等^[19]设计了一种由二氧化硅纤维、碳化硅纳米线和二氧化硅气凝胶组成的层状气凝胶复合材料并实现了低导热[25 °C 导热系数为 0.017 W/(m·K)]、高抗拉强度(0.75 MPa)和高热稳定性(1000 °C 加热处理 30 min 后无尺寸变化)。然而, 当前纤维增强气凝胶材料仍面临许多挑战: 有机纤维(如芳纶)难以满足高温电池的热防护需求; 高性能陶瓷纤维(如莫来石、碳化硅纤维)虽耐高温但成本高昂、制备工艺复杂; 而目

收稿日期: 2025-08-05。 修订日期: 2025-10-15。

第一作者: 杨泽时(2002—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 张 津(1963—), 女, 博士, 教授。

Received date: 2025-08-05. Revised date: 2025-10-15.

First author: YANG Zeshi (2002—), male, Master candidate.

E-mail: 15208593090@163.com

Correspondent author: ZHANG Jin (1963—), female, Ph.D., Professor.

E-mail: zhangjin@ustb.edu.cn

前商业主流的玻璃纤维增强气凝胶毡, 虽然成本相对较低, 但其高温性能不足; 与之相较, 玄武岩纤维是一种高强高模、耐高温、耐腐蚀、环保、低成本的新型无机纤维材料, 应用前景广泛^[20]。因此, 采用相对低成本的玄武岩纤维作为增强材料是一种优异的替代方案, Ge 等^[21]研究表明, 超临界干燥制备的玄武岩纤维毡增强气凝胶材料相对于同条件的玻璃纤维增强气凝胶材料具有更优异的高温隔热性能。特别是现有的纤维增强气凝胶产品大多是采用超临界干燥制备, 但该技术存在设备昂贵、工作压力高以及操作复杂等缺点^[22], 限制了材料的规模化生产和应用。相较之下, 常压干燥具有设备简单、操作简易、安全性好以及工艺成本低等突出优势, 是更具产业化前景的研究热点。

为开发一种适用于新能源汽车动力电池热防护, 兼具优异隔热性能、良好力学性能以及成本优势的隔热垫。

本工作使用低成本的玄武岩纤维作为增强材料, 采用低成本且操作简单的常压干燥工艺制备不同 TEOS 浓度的玄武岩纤维针刺毡增强气凝胶复合材料(BF/SAC), 系统探究了其结构特征及常温性能, 并优选出常温性能最佳的样品 BF/SAC, 进一步对该样品加热处理后的形貌及结构和其高温性能进行探究。

1 实验

1.1 材料

玄武岩纤维针刺毡(厚度 6 mm, 标称密度 100 kg/m³), 重庆智笃新材料科技有限公司; 正硅酸四乙酯(TEOS)和浓盐酸(HCl), 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 三甲基氯硅烷(TMCS), 分析纯, 北京迈瑞达科技有限公司; 无水乙醇(EtOH), 分析纯, 现代东方(北京)科技发展有限公司; 正己烷(n-Hexane), 分析纯, 上海泰坦科技股份有限公司; 氨水(NH₃·H₂O), 分析纯, 上海易恩化学技术有限公司。

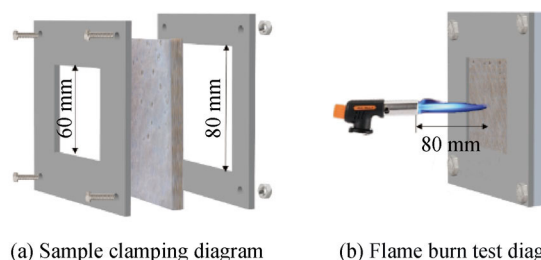
1.2 材料制备

按摩尔浓度比 $x:4.5x$ 混合 TEOS 和去离子水, 其中 $x = 0.67、0.83、1.00、1.17 \text{ mol/L}$, 并搅拌均匀。将 30 μL 浓盐酸溶解在 20 mL 无水乙醇中, 然后倒入 TEOS 和去离子水混合液中, 搅拌 15 min 促进 TEOS 水解。另取 75 μL 氨水溶于一定量无水乙醇中, 使溶液总量为 90 mL。将氨水酒精溶液逐滴加入烧杯中, 继续搅拌 5 min 后倒入有玄武岩纤维针刺毡(6 mm)的模具中, 用聚乙烯膜密封后在 40 °C 水

浴 12 h 促进凝胶和老化。将凝胶后的样品脱模后转移至乙醇中在 40 °C 继续老化 12 h。然后转移至 1000 mL 正己烷中浸泡并加入 20 mL TMCS 改性 12 h。之后在正己烷中清洗 12 h, 中间更换一次溶剂。清洗完成后将样品取出, 在 60 °C 干燥 4 h、100 °C 条件下干燥 3 h、140 °C 干燥 2 h 得到玄武岩纤维针刺毡增强气凝胶复合材料。将 TEOS 浓度为 0.67、0.83、1.00、1.17 mol/L 的玄武岩纤维针刺毡增强气凝胶复合材料分别命名为样品 BF/SAC-1、样品 BF/SAC-2、样品 BF/SAC-3、样品 BF/SAC-4。

1.3 样品表征

采用扫描电子显微镜(ZEISS Crossbeam 350)对复合材料的微观形貌进行表征, 在表征前对样品进行 90 s 喷金处理。采用导热系数仪(HotDisk 2500S)对复合材料的热导率进行测试。通过同步热分析仪(NETZSCH STA 449 F3)测试样品在室温至 1000 °C 范围内的热重-示差扫描量热(TG-DSC)分析曲线, 空气气氛, 升温速率 10 K/min。通过比表面孔隙度测定仪(BELSORP Max II)测试 BF/SAC 的孔隙结构, 测试前在 120 °C 脱气 10 h。通过日本岛津光谱仪(IRTracer 100), 采用 ATR 模式测试样品 400~4000 cm⁻¹ 范围内的红外光谱。采用电子万能试验机测试样品的压缩性能, 压缩速率 2 mm/min, 试样尺寸 40 mm × 40 mm × 6 mm。采用电加热台将 100 mm × 100 mm × 6 mm 复合材料的底面加热至 600 °C, 并在样品背面中心放置冷板, 实时测量 10 min 内冷板升温, 探究其实际服役性能。通过丁烷火焰灼烧样品判断 100 mm × 100 mm × 6 mm 复合材料在极端环境下的火焰抗性, 灼烧 20 min 或烧至样品被烧穿, 喷口距样品 8 cm, 该位置火焰温度为(1090 ± 20) °C。样品夹持及火焰灼烧实验示意图如图 1 所示。



(a) Sample clamping diagram

(b) Flame burn test diagram

图 1 样品夹持及火焰灼烧实验示意图

Fig. 1 Schematic illustration of sample clamping and flame ignition experiment

2 结果与讨论

2.1 不同 TEOS 浓度对 BF/SAC 的影响

2.1.1 表面形貌与结构 图 2 为采用常压干燥制

备出不同 TEOS 浓度样品 BF/SAC 的宏观和微观形貌。由图 2 可见, 当 TEOS 浓度为 0.67 mol/L 时, 样品 BF/SAC-1 中气凝胶无法完全填充纤维之间的空隙, 气凝胶更多地呈块状附着在纤维表面, 基体结构强度较弱, 无法承受干燥时的毛细压力, 发生较大程度的收缩, 在干燥后材料的表面可见大量裂纹^[23]; TEOS 浓度进一步提高使得气凝胶基体更加连续且完整^[24], 表面基本无裂纹, 大部分纤维被包裹在基体中, 无明显大尺寸孔洞; 当 TEOS 浓度超过 0.83 mol/L 时, 气凝胶结构强度增加, 干燥后的样品 BF/SAC 表面完整, 无明显裂纹。

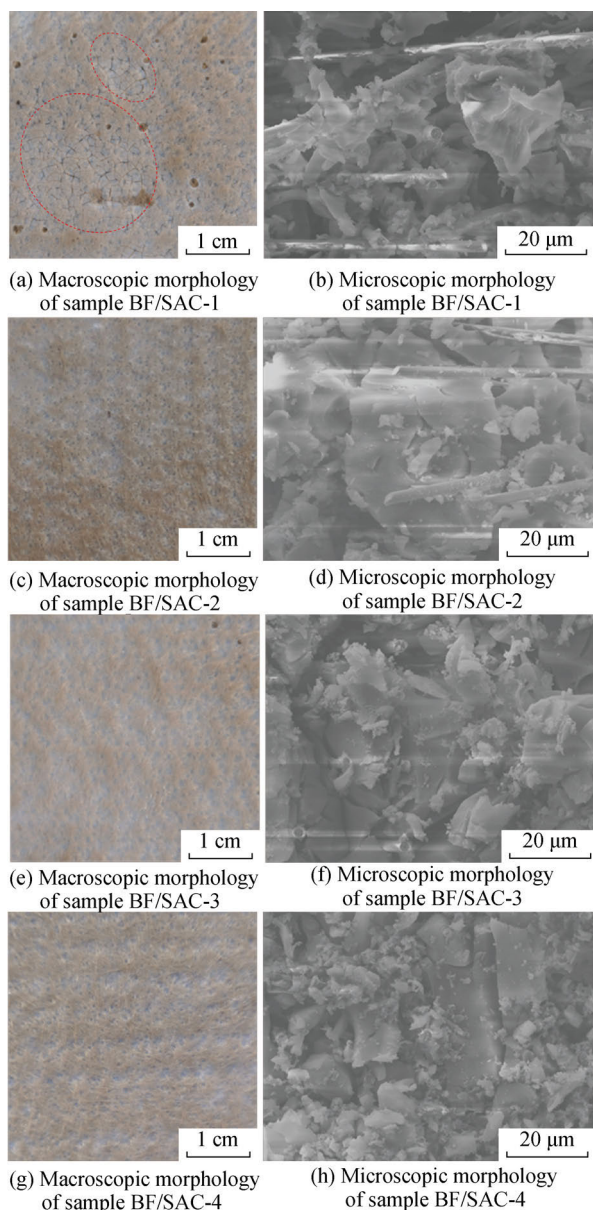


图 2 不同 TEOS 浓度 BF/SAC 的表面形貌

Fig. 2 Morphology of BF/SAC with different TEOS concentrations

表 1 为不同 TEOS 浓度样品 BF/SAC 的基本物

理参数。由表 1 可知, 当 TEOS 的浓度从 0.67 mol/L 逐渐增加到 1.17 mol/L, 不同样品 BF/SAC 的密度 ρ_{com} 以及纯气凝胶的密度 ρ_{aero} 呈现出上升的趋势, 其中 ρ_{com} 从 0.148 g/cm³ 增长到了 0.182 g/cm³、 ρ_{aero} 从 0.062 g/cm³ 增长到了 0.102 g/cm³ 时, 不同的样品 BF/SAC 的孔隙率 φ_{com} 由式(1)计算得到, 其从 93.9% 略微下降到了 92.3%, 高浓度的前驱体使得 SiO₂ 骨架变得更加致密。其中, TEOS 为 1.00 mol/L 的样品 BF/SAC-3 具有最低收缩率, 此时其 ρ_{com} 为 0.159 g/cm³, ρ_{aero} 为 0.08 g/cm³, 处于较低水平^[25]。

$$\varphi_{\text{com}} = 1 - \frac{\rho_{\text{aero}}}{\rho_{\text{S}}} - \frac{\rho_{\text{f}}}{\rho_{\text{BF}}} \quad (1)$$

式中: ρ_{S} 为 SiO₂ 块体密度, 取 $\rho_{\text{S}}=2.2$ g/cm³; ρ_{BF} 为玄武岩纤维密度, 取 $\rho_{\text{BF}}=2.8$ g/cm³;

表 1 不同 TEOS 浓度 BF/SAC 的基本参数

Table 1 Basic parameters of BF/SAC with different TEOS concentrations

$C_{\text{TEOS}}/$ (mol·L ⁻¹)	$\rho_{\text{com}}/$ (g·cm ⁻³)	$\rho_{\text{aero}}/$ (g·cm ⁻³)	$\rho_{\text{f}}/$ (g·cm ⁻³)	Shrinkage/ %	$\varphi_{\text{com}}/$ %
0.67	0.148	0.062	0.091	56.2	93.9
0.83	0.168	0.083	0.090	66.1	93.0
1.00	0.159	0.080	0.085	33.3	93.3
1.17	0.182	0.102	0.087	45.7	92.3

ρ_{com} is the density of BF/SAC; ρ_{aero} is the density of the aerogel; φ_{com} is the porosity of BF/SAC; ρ_{f} is the density of basalt fiber felt.

图 3~图 4 为不同 TEOS 浓度的 BF/SAC 的孔隙结构特征。由图 3 可见, BF/SAC 的等温线根据 IUPAC 分类, 均为 IV 型等温曲线, 并伴有 H3 型滞后环, 表明 BF/SAC 具有粒子堆积型介孔结构并具有较高的比表面积^[26], 使用比表面积测试(BET)计算模型得到的样品比表面积随 TEOS 浓度的增加而提高, 最高为 465.7 m²/g。采用 BJH 法从 BF/SAC 样品的等温曲线获得其孔径分布, 平均孔径和孔容随着 TEOS 浓度的增加而降低, 说明 TEOS 浓度的增加提高了细小孔隙在干燥过程中的保留率, 使平均孔径向小孔径方向偏移。

2.1.2 常温隔热与力学性能 图 5 为不同 TEOS 浓度气凝胶样品 BF/SAC 导热系数和冷面温度。由图 5a 可见, 当 TEOS 浓度为 0.67 mol/L 时, 气凝胶无法填满纤维间的孔洞, 使得样品 BF/SAC 内部存在大量大尺寸孔隙, 孔径远超空气分子的平均自由程(69 nm), 此时样品 BF/SAC 的导热系数较高, 为 0.0274 W/(m·K); 随着 TEOS 浓度的增加, 气凝胶基体完整不再呈碎裂状, 样品 BF/SAC 以介孔结构

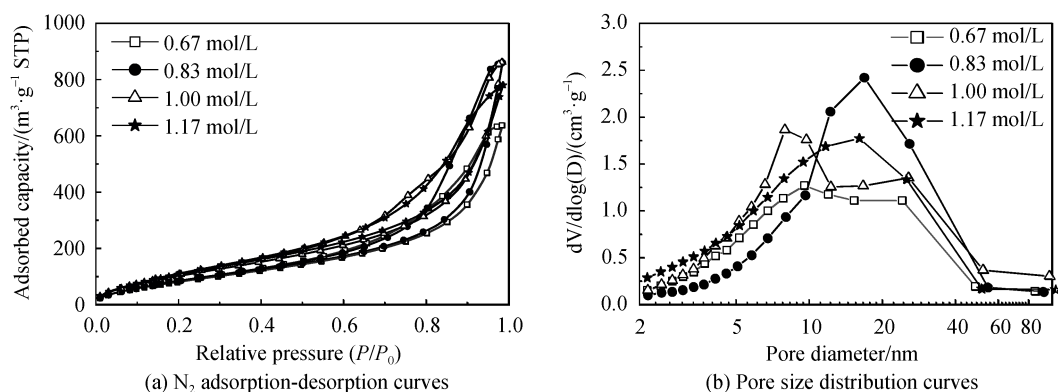
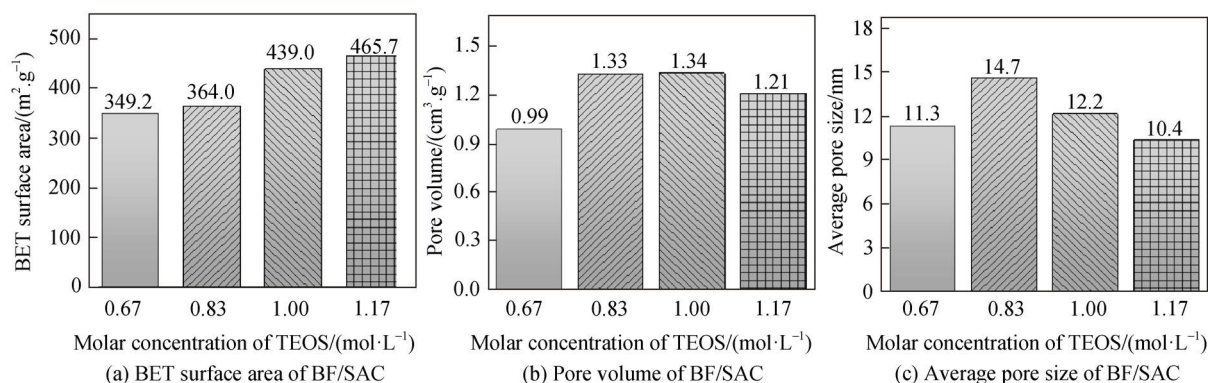
图3 不同 TEOS 浓度 BF/SAC 的 N_2 吸附脱附曲线和孔径分布曲线Fig. 3 N_2 adsorption-desorption curves and pore size distribution curves of BF/SAC with different TEOS concentrations

图4 不同 TEOS 浓度 BF/SAC 的孔隙参数

Fig. 4 Pore parameters of BF/SAC with different TEOS concentrations

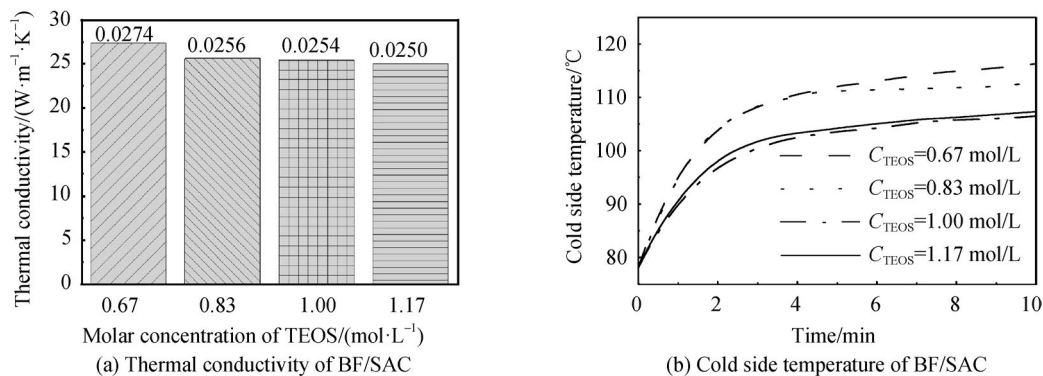


图5 不同 TEOS 浓度 BF/SAC 导热系数和冷面温度

Fig. 5 Thermal conductivity and cold side temperature of BF/SAC with different TEOS concentrations

为主, 对气体热对流存在显著的阻挡作用, 使样品 BF/SAC 的导热系数下降, 但仅提高 SiO_2 密度对样品 BF/SAC 孔结构的优化作用有限, 样品比表面积增加但平均孔径降低^[27], 且密度增加会提高其固体热传导的能力, 使样品 BF/SAC 的导热系数最终稳定在 0.0250 $W/(m \cdot K)$ 左右。

由图 5b 可以看出, 不同 TEOS 浓度的样品 BF/SAC 都具有很好的隔热效果, 冷面温度均小于

120 $^{\circ}C$ 。样品 BF/SAC-3 和样品 BF/SAC-4 的冷面温度最低, 600 $^{\circ}C$ 热面加热 10 min 后冷面中心温度稳定在 106 $^{\circ}C$ 左右, 和导热系数结果一致, 表现出极佳的隔热性能^[28]。

图 6 为常压干燥制备的不同 TEOS 浓度的样品 BF/SAC 的压缩性能。由图 6 可以看出, 样品 BF/SAC 的压缩应力-应变曲线呈现出弹性压缩阶段、致密化阶段和压实阶段三段式结构特征^[29]。随着 TEOS 浓

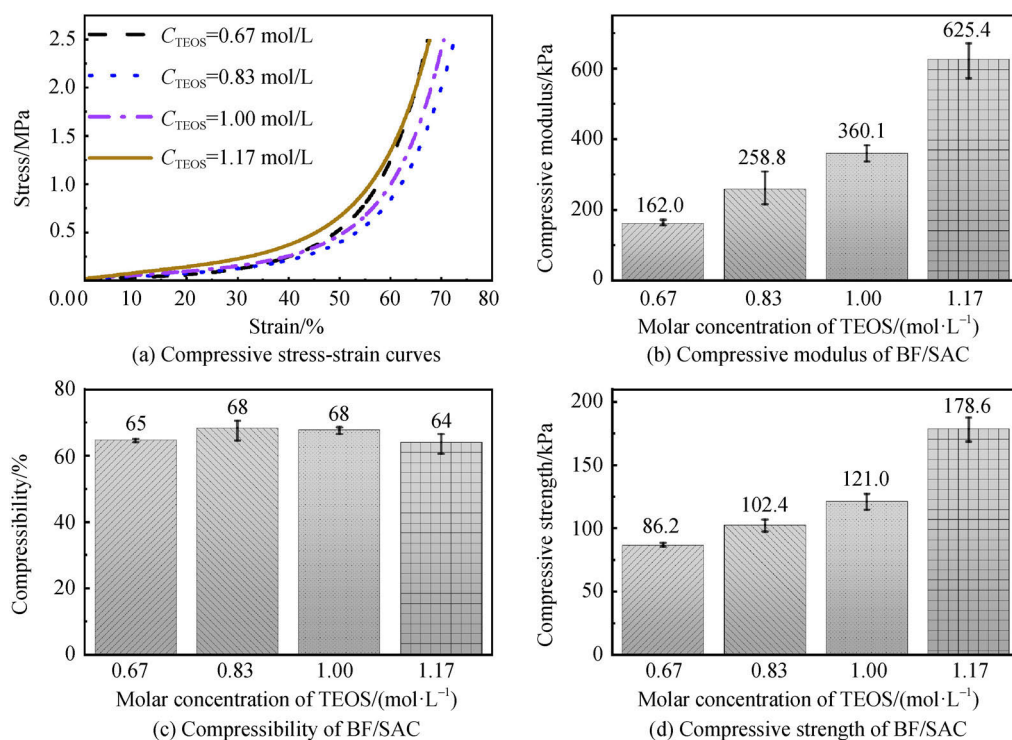


图 6 不同 TEOS 浓度 BF/SAC 的压缩性能

Fig. 6 Compressive properties of BF/SAC with different TEOS concentrations

度的增加, 气凝胶的孔壁结构强度增加, 常压干燥制备的样品 BF/SAC 的压缩模量和压缩强度随之增加。样品 BF/SAC-4 具有最高的压缩模量和压缩强度, 分别为 625.4 kPa 和 178.6 kPa。玄武岩纤维针刺毡主要起到承压作用, 使得不同 TEOS 浓度 BF/SAC 的压缩率无显著差异。同时, 样品 BF/SAC 较高的压缩率使其具有很好的缓冲吸能作用。

2.2 加热对样品 BF/SAC-3 的影响

2.2.1 表面形貌与结构 由于样品 BF/SAC-4 在制备过程中凝胶速度较快, 不利于工业生产, 因此, 选择样品 BF/SAC-3 进行 300、500 °C 和 700 °C 保温 24 h 的加热处理, 加热处理后其宏观和微观形貌如图 7 所示。

由图 7 可知, 300 °C 加热处理对样品 BF/SAC-3 无明显影响, 500 °C 加热处理使样品 BF/SAC-3 表面气凝胶收缩开裂^[30], 无法保持完整的块状, 气凝胶块体部分破碎成颗粒状。受玄武岩纤维中 Fe^{2+} 在高温下氧化成 Fe^{3+} 的影响, 样品 BF/SAC-3 经 700 °C 加热处理后转变为红棕色, 大部分气凝胶基体破碎成小颗粒, 样品更易掉粉, 但尺寸收缩很小^[31]。

不同温度保温 24 h 加热处理后的样品 BF/SAC-3 的孔隙结构如图 8~图 9 所示。由图 8~图 9 可见,

加热后的样品 BF/SAC-3 的等温曲线根据 IUPAC 分类, 仍为 IV 型等温曲线, 表明样品 BF/SAC-3 具有丰富的介孔结构, 且经 300 °C 加热处理后的样品等温曲线具有明显的脱附平台, 表明气凝胶基体的孔结构在加热过程中受表面能影响变得更加规整。因样品 BF/SAC-3 中气凝胶的有机基团等在 300 °C 左右氧化分解, 使得样品 BF/SAC-3 的比表面积由 439.0 m²/g 增加至 581.5 m²/g, 但气凝胶的孔形发生了改变, 使得其孔容由 1.34 cm³/g 降低至 1.10 cm³/g, 平均孔径由 12.17 nm 降至 7.56 nm。更高温度加热处理后, 气凝胶孔结构进一步收缩, 小尺寸孔相互融合, 数量减少, 孔容持续降低, 但样品平均孔径变大, 出现更多的大孔结构。同时, 其在 700 °C 保温 24 h 后样品 BF/SAC-3 仍能保留部分介孔结构^[32-33], 表明其结构具有良好的高温稳定性。

图 10 为样品 BF/SAC-3 的 TG-DSC 曲线和不同温度下的红外透射光谱。由图 10a 可以看出, 常压干燥的样品 BF/SAC-3 具有较高的热稳定性, 与文献^[34]相似, 1000 °C 时的总质量损失为 10%。但在 300 °C 内, 样品 BF/SAC-3 的质量损失较小, 为 1.6%, 此阶段内主要发生样品吸附物质的脱附; 在 321 °C 时, 样品 BF/SAC-3 的热重曲线存在 1 个质量损失台阶, 且 DSC 曲线存在 1 个放热峰, 在此温度下,

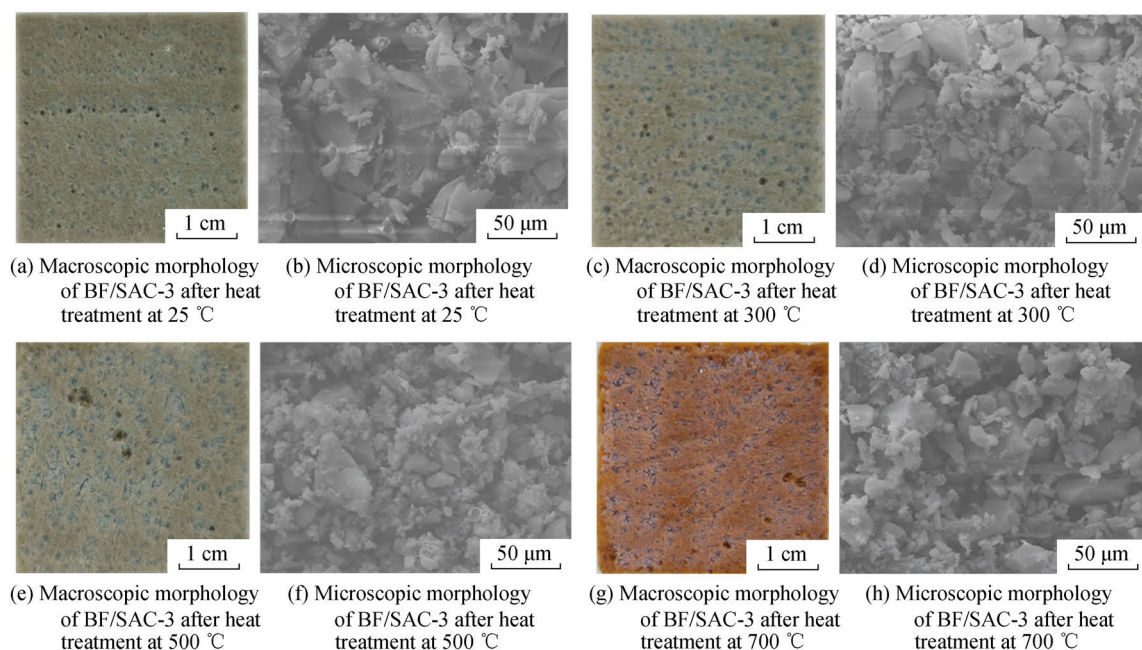


图 7 不同温度加热处理后样品 BF/SAC-3 的表面形貌

Fig. 7 Surface morphology of sample BF/SAC-3 after heat treatment at different temperatures

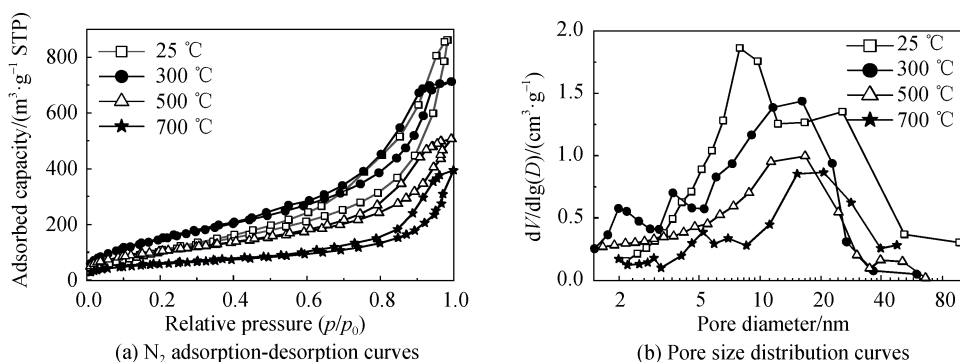
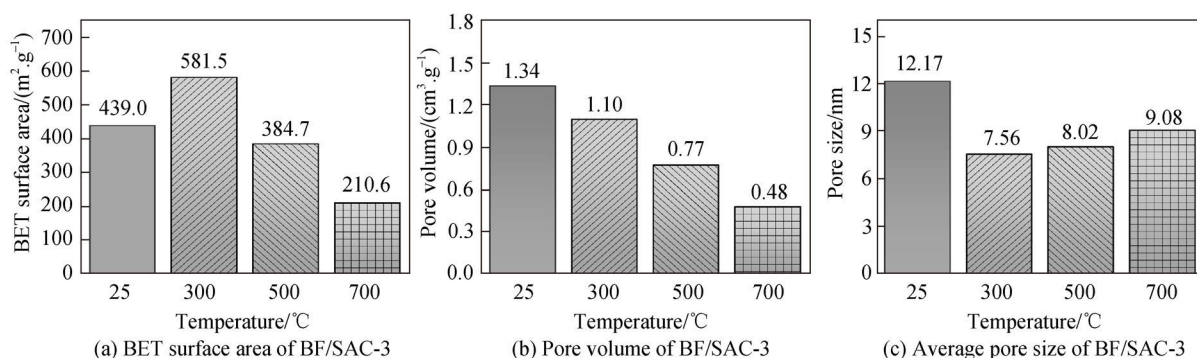
图 8 不同温度加热处理后样品 BF/SAC-3 N_2 吸附脱附曲线及孔径分布Fig. 8 N_2 adsorption and desorption curves and pore size distribution curves of sample BF/SAC-3 after heat treatment at different temperatures

图 9 不同温度加热处理后样品 BF/SAC-3 的孔隙参数

Fig. 9 Pore parameters of sample BF/SAC-3 after heat treatment at different temperatures

样品 BF/SAC-3 中的有机组分, 包括纤维表面的浸润剂和气凝胶表面的疏水改性基团等均发生了氧化

分解, 使样品质量有较大幅度下降^[35], 这也验证了样品 BF/SAC-3 经 300 °C 加热处理后比表面积增加

的原因; 在 350 °C 以上, 样品 BF/SAC-3 质量仍持续下降, DSC 曲线总体表现为吸热的特征, 该阶段主要发生碳酸盐的分解以及有机物氧化残留的进一步氧化分解; 当温度超过 700 °C, 样品 BF/SAC-3 的热失重稍缓, 此时, 样品 BF/SAC-3 中的玄武岩纤维发生氧化, 抵消了部分碳化物分解带来的质量损失, 颜色也由黄褐色转变为红棕色。由图 10b 可见, 2962.3 cm⁻¹ 处为 Si—CH₃ 的不对称伸缩振动, 1256.9 cm⁻¹ 为 Si—CH₃ 的弯曲振动, 1070.2 cm⁻¹ 处为 Si—O—Si 的不对称伸缩振动, 846.2 cm⁻¹ 处为 Si—CH₃ 的弯曲振动, 757.8 cm⁻¹ 处为 Si—O—Si 的对称伸缩振动, 554.2 cm⁻¹ 处为 Si—O 弯曲振动或 SiO₂

低频振动, 450.0 cm⁻¹ 处为 Si—O—Si 的晶格振动或 SiO₂ 低频振动, 430.5 cm⁻¹ 处为 Si—O—Si 的晶格振动^[36-37]。在常温下, 常压干燥制备的样品 BF/SAC-3 具有较高的 Si—CH₃ 吸收峰, 且基本不可见 Si—OH 的吸收峰, 表明样品表面的羟基已基本被甲基取代。Si—CH₃ 的吸收峰值随温度的上升而持续降低, 表明接枝到气凝胶表面上的疏水基团—CH₃ 经高温加热处理后发生了氧化分解, 与热失重结果一致。其他位置的红外吸收峰反映了样品 BF/SAC-3 中气凝胶的 Si—O—Si 骨架结构, 经 300 °C 加热处理后, 结构发生了一定变化, 经更高温度加热处理后, 结构收缩, 峰强降低, 与 BET 测试结果一致。

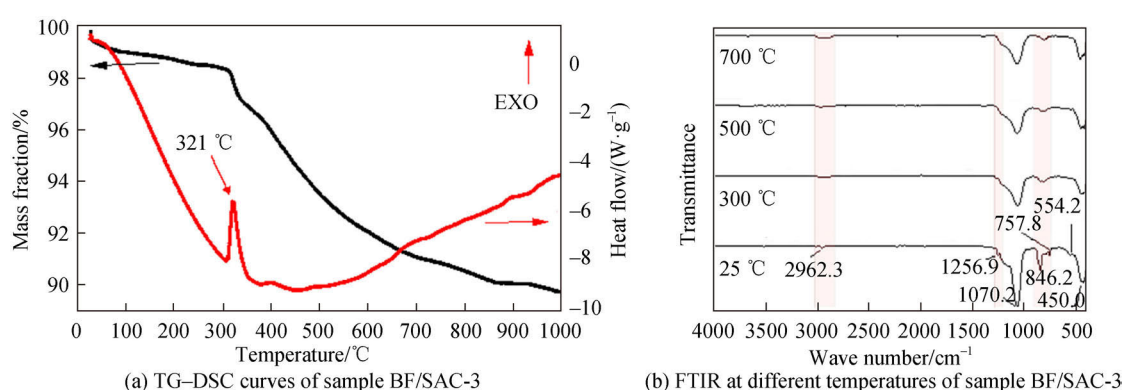


图 10 样品 BF/SAC-3 的 TG-DSC 曲线和不同温度下的红外透射光谱
Fig. 10 TG-DSC curves and FTIR at different temperatures of sample BF/SAC-3

2.2.2 高温隔热与力学性能 图 11 为常压干燥法制备样品 BF/SAC-3 的导热系数随温度的变化关系曲线。图 11 可以看出, 样品 BF/SAC-3 的导热系数随温度升高呈线性增长趋势, 在 500 °C 时仍保持在 0.0494 W/(m·K), 显示出优异的高温隔热性能。

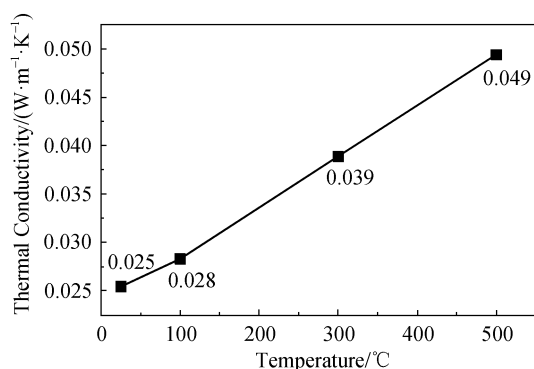


图 11 样品 BF/SAC-3 在不同温度下的导热系数
Fig. 11 Thermal conductivity of sample BF/SAC-3 at different temperatures

表 2 为纤维增强气凝胶复合材料导热系数对

比。由表 2 可知, 样品 BF/SAC-3 在常温(25 °C)条件下的导热系数为 0.025 W/(m·K), 其隔热性能与多数依赖高成本超临界干燥工艺的复合材料相当。以上结果表明, 样品 BF/SAC-3 在宽温度范围内均具备稳定且高效的隔热能力。

图 12 为不同温度加热处理后样品 BF/SAC-3 的压缩性能。由图 12 可见, 加热处理后样品 BF/SAC-3 的应力-应变曲线仍具有弹性变形、致密化和压实阶段的三段式特点。样品 BF/SAC-3 的压缩模量随加热处理温度的升高先升后降。加热处理对气凝胶基体孔隙结构的均匀化作用, 减少了压缩过程中的应力集中, 使样品 BF/SAC-3 在 300 °C 保温 24 h 后压缩模量由 360.1 kPa 增加至 1135.5 kPa, 进一步验证了 BET 测试的结果。此外, 加热处理引起的气凝胶孔结构收缩也进一步提高了气凝胶的结构强度, 使得样品 BF/SAC-3 的压缩强度受热后显著提升, 由 121.0 kPa 提升至 399.9 kPa。当加热处理温度进一步升高至 500 °C 时, 气凝胶基体开裂, 无法保持完整的结构以有效传递载荷, 使得样品 BF/SAC-3

的压缩模量大幅度下降至 544 kPa, 但由于孔结构强度的增加, 样品 BF/SAC-3 整体抗压强度仍有所提高。经 700 °C 加热处理后, 玄武岩纤维发生相变,

结构强度大幅下降^[40], 虽然样品 BF/SAC-3 仍能保持完整结构, 但力学性能大幅降低, 压缩模量降为 397 kPa, 压缩强度降为 289 kPa。

表 2 纤维增强气凝胶复合材料导热系数对比

Table 2 Comparison of thermal conductivity of Fiber-reinforced aerogel composite

Source	Composite/ density/(g·cm ⁻³)	Matrix phase	Enhanced phase	Thermal conductivity/ (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	Drying method	Cost
[17]	0.27–0.39	Alumina–silica aerogel	4 μm Mullite fiber 0.128 g/cm ³	0.040–0.050 (500 °C)	Supercritical drying	High
[34]	0.275–0.354	Al ₂ O ₃ –SiO ₂ aerogels	Al ₂ O ₃ –SiO ₂ fiber	0.0403–0.0545 (25 °C)	Supercritical drying	High
[38]	0.1549–0.1612	Al ₂ O ₃ –SiO ₂ aerogel	Aluminum silicate nanofibers	0.0262–0.264 (25 °C)	Supercritical drying	High
[39]		SiO ₂ aerogels	2.5–3.0 μm Glass fiber	0.038 (25 °C)	Freeze–drying	Low
[26]		SiO ₂ aerogels	Glass fiber 100 kg/m ³	0.018 (25 °C)	Supercritical drying	High
This work	0.159	SiO ₂ aerogels	7 μm basalt fiber 0.085 g/cm ³	0.025 (25 °C) 0.049 (500 °C)	Atmospheric pressure drying	Low

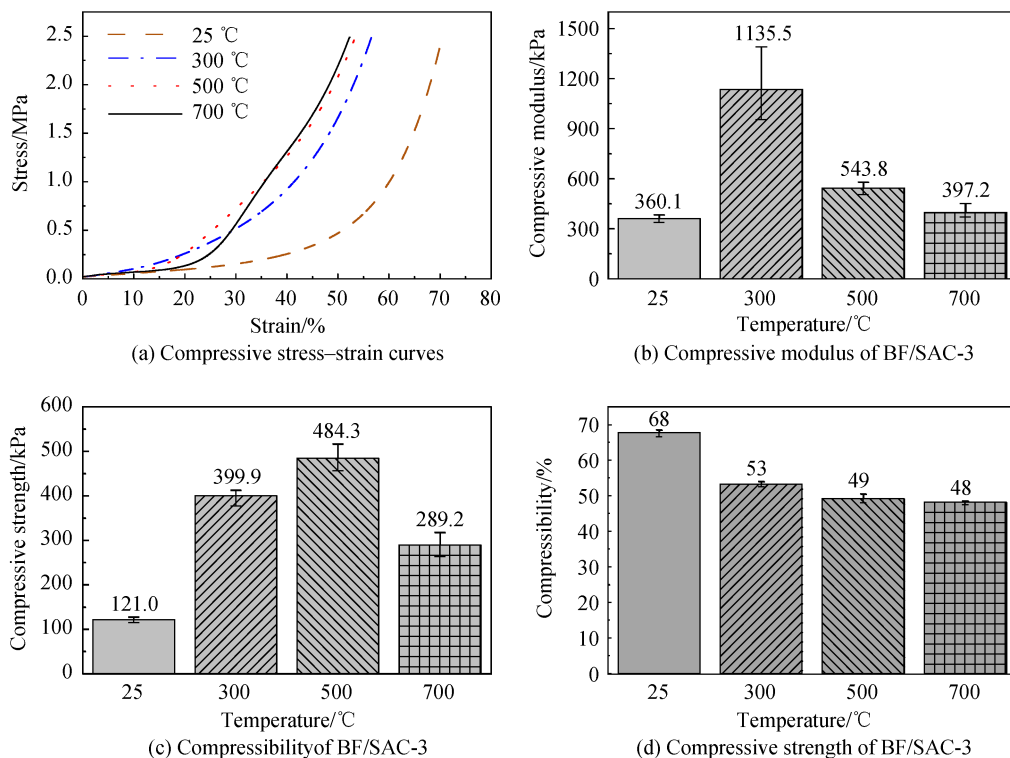


图 12 不同温度加热处理后样品 BF/SAC-3 的压缩性能

Fig. 12 Compressive properties of sample BF/SAC-3 after heat treatment at different temperatures

样品 BF/SAC-3 受 1090 °C 丁烷火焰灼烧前后形貌如图 13 所示。由图 13 可见, 经过丁烷火焰灼烧 20 min 后, 样品 BF/SAC-3 表面出现龟裂, 火焰中心位置出现由 SiO₂ 气凝胶烧结成的白色颗粒。热影响区样品 BF/SAC-3 中的玄武岩纤维受热氧化变成红棕色, 火焰最外围区域样品 BF/SAC-3 表面无明显

变化。但随着灼烧的进行, 受火焰灼烧收缩成块状的气凝胶覆盖住下层的玄武岩纤维, 而表层玄武岩纤维之间相互熔合形成壳层, 抑制了火焰对样品 BF/SAC-3 进一步的破坏作用, 使得样品 BF/SAC-3 在灼烧后期无明显变化。得益于玄武岩纤维的高热稳定性, 样品表层的气凝胶和玄武岩纤维壳层

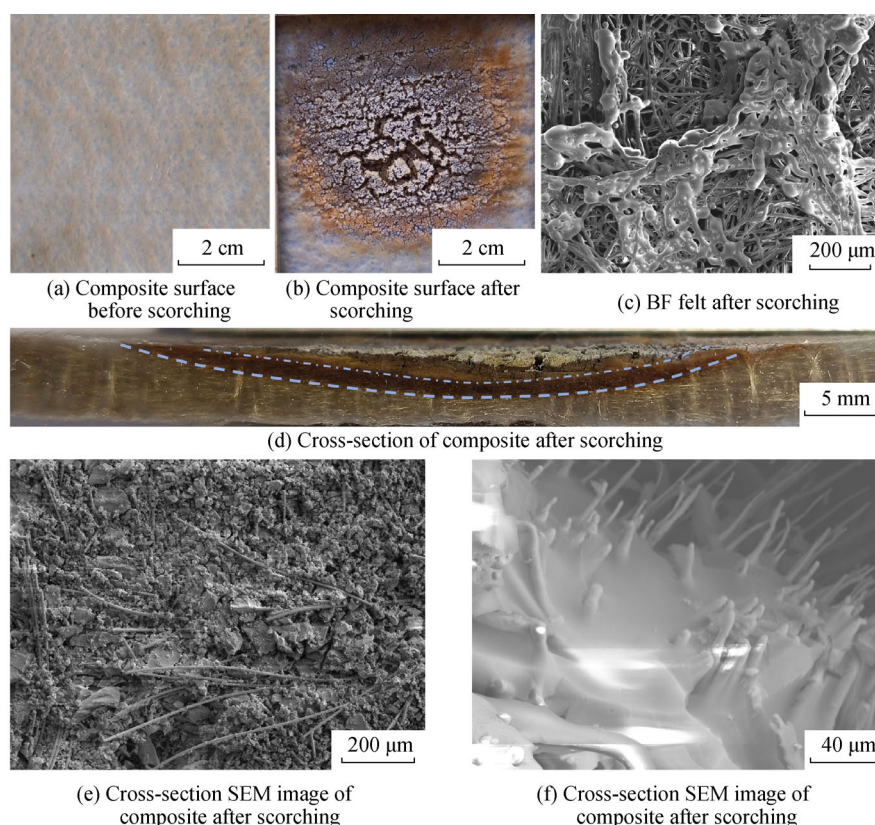


图 13 样品 BF/SAC-3 火焰灼烧前后形貌

Fig. 13 Morphology of sample BF/SAC-3 before and after flame exposure

因烧结而有所削弱, 样品内部纤维仍能保持完整, 灼烧后的样品 BF/SAC-3 横截面仅在表层 1/3 深度范围内(约 2 mm)发生较为严重的烧结和收缩, 样品龟裂, 样品中间层随受火焰热影响发生颜色改变, 但仍保持完整的结构。

3 结论

本工作通过常压干燥工艺成功制备玄武岩纤维针刺毡增强二氧化硅气凝胶复合材料, 系统研究了其热防护性能与力学特性, 主要结论如下:

1) TEOS 浓度显著影响材料结构完整性。当 TEOS 为 1.00 mol/L 时, 气凝胶基体密度低至 0.08 g/cm³ 且收缩率最小(33.3%), 形成连续介孔结构(比表面积 439.0 m²/g), 赋予材料优异隔热性能(室温导热系数 0.0254 W/(m·K), 600 °C 热面加热后冷面温度仅 106 °C) 与力学性能(压缩模量 360 kPa, 压缩强度 121 kPa)。

2) TEOS 浓度为 1.00 mol/L 的材料在高温环境下仍保持功能稳定性。500 °C 加热处理后导热系数仅为 0.0494 W/(m·K), 且因孔结构均匀化作用, 压缩强度提升至 484 kPa; 700 °C 条件下虽发生气凝胶颗粒化, 但玄武岩纤维骨架仍维持结构完整, 1000 °C

时, 质量损失率仅为 10%。

3) 丁烷火焰灼烧 20 min 实验验证了材料具有优异的耐火焰性能。经火焰灼烧后, 复合材料表层形成气凝胶和纤维混合烧结保护层, 有效阻隔热蔓延, 样品未烧穿且仅表层 1/3 深度范围内发生烧结, 内部结构保持完整。

参考文献:

- [1] FENG X N, OUYANG M G, LIU X, et al. Thermal runaway mechanism of lithium ion battery for electric vehicles: A review[J]. *Energy Storage Mater*, 2018, 10: 246–267.
- [2] SUN T, YAN Y L, WANG X H, et al. A comprehensive study on heat transfer mechanism and thermal runaway suppression of the lithium-ion battery[J]. *Int J Heat Mass Transf*, 2025, 245: 127027.
- [3] 简洋, 姜勇刚, 冯军宗, 等. 耐水高温隔热材料的制备、性能及应用[J]. *硅酸盐学报*, 2025, 53(3): 718–732.
JIAN Yang, JIANG Yonggang, FENG Junzong, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2025, 53(3): 718–732.
- [4] 石小靖, 张瑞芳, 何松, 等. 玻璃纤维增韧 SiO₂ 气凝胶复合材料的制备及隔热性能[J]. *硅酸盐学报*, 2016, 44(1): 129–135.
SHI Xiaojing, ZHANG Ruifang, HE Song, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2016, 44(1): 129–135.
- [5] ZOU K Y, XU J, ZHAO M K, et al. Effects and mechanism of thermal insulation materials on thermal runaway propagation in large-format pouch lithium-ion batteries[J]. *Process Saf Environ Prot*, 2024, 185:

- 1352–1361.
- [6] S S S, RAIN, CHAUHAN I. Multifunctional Aerogels: A comprehensive review on types, synthesis and applications of aerogels[J]. *J Sol Gel Sci Technol*, 2023, 105(2): 324–336.
- [7] AKHTER F, SOOMRO S A, INGLEZAKIS V J. Silica aerogels; a review of synthesis, applications and fabrication of hybrid composites[J]. *J Porous Mater*, 2021, 28(5): 1387–1400.
- [8] BARRIOS E, FOX D, LI SIP Y Y, et al. Nanomaterials in advanced, high-performance aerogel composites: A review[J]. *Polymers*, 2019, 11(4): 726.
- [9] 倪银毅, 朱家艺, 高燕, 等. 基于三元相变控制的二氧化硅气凝胶制备[J]. *硅酸盐学报*, 2024, 52(8): 2685–2694.
- NI Yinyi, ZHU Jiayi, GAO Yan, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2024, 52(8): 2685–2694.
- [10] ZHANG X S, JIANG Y G, XU N N, et al. Thermal stable, fire-resistant and high strength SiBNO fiber/SiO₂ aerogel composites with excellent thermal insulation and wave-transparent performances[J]. *Mater Today Commun*, 2022, 33: 104261.
- [11] FENG J B, MA Z W, WU J P, et al. Fire-safe aerogels and foams for thermal insulation: From materials to properties[J]. *Adv Mater*, 2025, 37(3): 2411856.
- [12] SHARMA J, SHUKLA S, SINGH O, et al. Multi-field and multi-scale characterization of non-supercritical dried silica aerogel-based glass blankets: Investigating thermal, mechanical, acoustic, and fire performance[J]. *J Sol Gel Sci Technol*, 2023, 108(1): 60–72.
- [13] 郭建业, 陈智武, 苏力军, 等. 辐射传热对二氧化硅气凝胶复合材料隔热性能的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2023, 51(7): 1811–1818.
- GUO Jianye, CHEN Zhiwu, SU Lijun, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2023, 51(7): 1811–1818.
- [14] HEYER M, BERKEFELD A, VOEPEL P, et al. Advanced opacified fiber-reinforced silica-based aerogel composites for superinsulation of exhaust tubing systems in semi-stationary motors[J]. *Materials*, 2020, 13(12): 2677.
- [15] HEYER M, ESSER B, GUELHAN A, et al. Mixed oxide aerogels with high-performance insulating properties for high-temperature space application[J]. *Adv Eng Mater*, 2023, 25(21): 2300625.
- [16] XUE J Y, HAN R N, LI Y M, et al. Advances in multiple reinforcement strategies and applications for silica aerogel[J]. *J Mater Sci*, 2023, 58(36): 14255–14283.
- [17] PENG F, JIANG Y G, FENG J, et al. Thermally insulating, fiber-reinforced alumina–silica aerogel composites with ultra-low shrinkage up to 1500 °C [J]. *Chem Eng J*, 2021, 411: 128402.
- [18] LI Z, CHENG X D, HE S, et al. Aramid fibers reinforced silica aerogel composites with low thermal conductivity and improved mechanical performance[J]. *Compos Part A Appl Sci Manuf*, 2016, 84: 316–325.
- [19] WU Q, YANG M M, CHEN Z F, et al. A layered aerogel composite with silica fibers, SiC nanowires, and silica aerogels ternary networks for thermal insulation at high-temperature[J]. *J Mater Sci Technol*, 2025, 204: 71–80.
- [20] KIM S H, LEE J H, KIM J W, et al. Interfacial behaviors of basalt fiber-reinforced polymeric composites: A short review[J]. *Adv Fiber Mater*, 2022, 4(6): 1414–1433.
- [21] GE S K, NI Y, ZHOU F B, et al. A passive fire protection method for main cables and slings of suspension bridges utilizing fiber felt/aerogel composites[J]. *Constr Build Mater*, 2023, 408: 133822.
- [22] 乐弦, 陈俊勇, 李华鑫, 等. 气凝胶材料的结构强化研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(4): 681–691.
- YUE Xian; CHEN Junyong; LI Huaxin, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2021, 49(4): 681–691.
- [23] GONTHIER J, SCOPPOLA E, RILLING T, et al. Solvent cavitation during ambient pressure drying of silica aerogels[J]. *Langmuir*, 2024, 40(25): 12925–12938.
- [24] SIVARAMAN D, ZHAO S Y, ISWAR S, et al. Aerogel spring-back correlates with strain recovery: Effect of silica concentration and aging[J]. *Adv Eng Mater*, 2021, 23(10): 2100376.
- [25] WANG S, SU X L, ZHENG W J, et al. Study on preparation of SiO₂/PTFE aerogel-like materials *via* atmospheric drying and their thermal insulation performance[J]. *J Sol Gel Sci Technol*, 2024, 109(1): 204–214.
- [26] SHAN J Q, SHAN Y P, ZOU C, et al. Cost-effective preparation of hydrophobic and thermal-insulating silica aerogels[J]. *Nanomaterials*, 2024, 14(1): 119.
- [27] XU Y Y, ZHANG H, HE L J, et al. Regulating the concentration of silica Sol to prepare high thermal insulation ceramic nanofiber aerogel composites[J]. *J Phys: Conf Ser*, 2024, 2789(1): 012003.
- [28] ZHOU L, WU L, WU T, et al. A ‘ceramer’ aerogel with unique bicontinuous inorganic–organic structure enabling super-resilience, hydrophobicity, and thermal insulation[J]. *Mater Today Nano*, 2023, 22: 100306.
- [29] BUSCARINO G, ARDIZZONE V, VACCARO G, et al. Sintering process of amorphous SiO₂ nanoparticles investigated by AFM, IR and Raman techniques[J]. *J Non Cryst Solids*, 2011, 357(8–9): 1866–1870.
- [30] KANG D W, JIA S D, ZHAO C H, et al. High-temperature resistance performance of silica aerogel composites through fiber reinforcement[J]. *Ceram Int*, 2024, 50(15): 26829–26838.
- [31] ZHAO W P, JI Y C, PANG Y F, et al. Preparation of Al₂O₃–SiO₂ aerogel by ambient pressure drying for thermal insulation application[J]. *J Porous Mater*, 2023, 30(5): 1753–1761.
- [32] SUN D, LI K, SUI X Y, et al. Research of silica aerogels prepared by acidic silica Sol under the condition of atmospheric pressure drying[J]. *J Porous Mater*, 2018, 25(2): 341–349.
- [33] 李治, 邓云猛, 王洋, 等. 氩气热处理制备高热稳定性疏水 SiO₂ 气凝胶[J]. *硅酸盐学报*, 2022, 50(5): 1325–1334.
- LI Zhi, DENG Yunmeng, WANG Yang, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2022, 50(5): 1325–1334.
- [34] YU Y X, PENG K H, FANG J Y, et al. Mechanical and thermal conductive properties of fiber-reinforced silica–alumina aerogels[J]. *Int J Appl Ceram Technol*, 2018, 15(5): 1138–1145.
- [35] CAI H F, JIANG Y G, FENG J, et al. Preparation of silica aerogels with high temperature resistance and low thermal conductivity by monodispersed silica Sol[J]. *Mater Des*, 2020, 191: 108640.
- [36] GUO J J, LUO K Q, ZOU W Q, et al. Enhancing mesopore volume and thermal insulation of silica aerogel *via* ambient pressure drying-assisted foaming method[J]. *Materials*, 2024, 17(11): 2641.
- [37] DUAN Y D, WANG L J, LI S Y, et al. Modulating pore microstructure of silica aerogels dried at ambient pressure by adding N-hexane to the solvent[J]. *J Non Cryst Solids*, 2023, 610: 122312.
- [38] HAO M Y, CHEN H L, XIA C K, et al. Al₂O₃–SiO₂ aerogel reinforced with aluminum silicate nanofibers: A strategy to preserve the properties of Al₂O₃–SiO₂ aerogel[J]. *J Sol Gel Sci Technol*, 2024, 109(2):

523–533.

- [39] XUE J Y, LIU L P, MENG Y L, et al. Constructing powerful interface between glass fiber and silica aerogel *via* an interfacial molecular bridge allows for excellent acoustic-thermal insulation composites[J]. *Constr Build Mater*, 2025, 465: 140260.
- [40] SARASINI F, TIRILLÒ J, SEGhini M C. Influence of thermal conditioning on tensile behaviour of single basalt fibres[J]. *Compos Part B Eng*, 2018, 132: 77–86.

作者贡献声明：

杨泽时：数据管理、分析/综合数据并推导结论、撰写初稿、绘制图表

周家乐：设计研究方法和实验方案、撰写初稿、绘制图表

张 津：提供资源、监督指导、审阅与修订

连 勇：监督指导、审阅与修订

High-Temperature Properties of Low Cost Basalt Fiber Reinforced Aerogel Composites

YANG Zeshi, ZHOU Jiale, ZHANG Jin, LIAN Yong

(Institute for Advanced Materials and Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing Key Laboratory of Corrosion, Erosion and Surface Technology, Beijing 100083, China)

Extended Abstract

Introduction Lithium-ion power batteries offer the advantage of high energy density but present a risk of thermal runaway. Under the conditions such as mechanical impact or overcharging, thermal runaway can initiate an explosive combustion, rapidly propagating throughout the entire battery pack and severely threatening life and property safety. Passive thermal protection systems represent one of the most economical and effective strategies for battery thermal protection. However, the surface temperature of ternary lithium batteries during thermal runaway exceeds 700 °C, imposing severe challenges on the high-temperature stability of thermal insulation materials. Conventional materials such as mica and ceramic fiber wool are unable to meet these requirements. In contrast, fiber-reinforced aerogel composites emerge as an ideal choice due to their non-combustibility, excellent thermal insulation properties, and compressibility. Their core component like silica aerogel possesses a nanoporous structure (with the porosity of 99.8%) and employs multiple heat-blocking mechanisms. These characteristics render it one of the solid materials with the lowest thermal conductivity (approximately 0.014 W/(m·K)). There exist some critical challenges, *i.e.*, organic fibers (*e.g.*, aramid) exhibit an insufficient temperature resistance, high-performance ceramic fibers (*e.g.*, mullite, silicon carbide) incur high costs and involve complex manufacturing processes, and lower-cost glass fiber-reinforced aerogel felts demonstrate an inadequate high-temperature performance. Basalt fiber becomes a preferred reinforcement material due to its high strength, high-temperature resistance, low cost, and environmentally friendly properties. Previous studies demonstrated that aerogel composites prepared *via* supercritical drying with basalt fibers could exhibit a superior thermal insulation performance, compared to glass fiber systems. Furthermore, industrialization requires overcoming limitations in the drying process. The predominant supercritical drying method utilizes expensive equipment and has operational hazards. Ambient pressure drying presents greater application prospects due to its advantages of low cost, safety, and operational simplicity. This study employed low-cost basalt fiber combined with ambient pressure drying to develop aerogel composites that integrated excellent thermal insulation, robust mechanical properties, and economic viability. This approach was to meet the thermal protection requirements for power batteries in new energy vehicles.

Methods Basalt fiber needle-punched felt was employed as a reinforcement phase. Composites were prepared *via* regulating the concentrations of tetraethyl orthosilicate (TEOS) (0.67–1.17 mol/L) as well as by sol–gel process, hydrophobic modification using trimethylchlorosilane (TMCS), and ambient pressure drying. The surface morphology and structure of the composites were characterized by scanning electron microscopy (SEM), Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area analysis, and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The thermal properties were characterized by HotDisk thermal conductivity analysis, thermogravimetric analysis-differential scanning calorimetry (TG–DSC), and a hot plate temperature rise test at 600 °C, respectively. The compression testing was performed by a universal testing machine. The flame resistance was analyzed *via* exposing the composites into a butane torch flame at 1090 °C for 20 min.

Results and discussion As the TEOS concentration increases from 0.67 mol/L to 1.17 mol/L, the aerogel matrix becomes progressively denser and the cracks disappear. The sample with 1.00 mol/L TEOS has the lowest shrinkage, a density of 0.159 g/cm³, a specific surface area of 465.7 m²/g, and an average mesopore diameter of 12 nm. The enhanced structural integrity resulting from this density variation leads to a decrease in room-temperature thermal conductivity from 0.0274 W/(m·K) to 0.025 W/(m·K). After 10-min exposure to the hot surface at 600 °C, the cold-side temperature is only 106 °C, demonstrating the superior thermal insulation performance. The sample with 1.17 mol/L TEOS displays the optimal compression performance, with a compressive modulus of 625 kPa and a compressive strength of 179 kPa. The fiber can effectively distribute the load, achieving a compression ratio of exceeding 60%, indicating the excellent cushioning and energy absorption capability. After annealing at 300 °C, the removal of organic components increases the specific surface area to 581.5 m²/g and results in more ordered pore structures, while the

compressive strength increases to 400 kPa. At 500 °C, the thermal conductivity is 0.049 W/(m·K)), which is still lower than that of comparable ceramic fiber-reinforced aerogels. Beyond 700 °C, the aerogel fragments, and the basalt fibers oxidize (turning red), while their skeleton dimensions remain stable. The total weight loss at 1000 °C is only 10%. Upon exposure to a butane flame at 1090 °C for 20 min, sintering occurs to a depth of only 2 mm in the cross-section, while the internal fibers remain intact. The mass loss is 3.8%, indicating the outstanding high-temperature service performance. These properties meet the requirements for passive thermal protection under extreme operating conditions in power batteries.

Conclusions The TEOS concentration significantly affected the structural integrity of the material. At the TEOS concentration of 1.00 mol/L, the aerogel matrix achieved a density of 0.159 g/cm³ with minimal shrinkage, forming a continuous mesoporous structure (*i.e.*, the specific surface area of 465.7 m²/g). This structure imparted the excellent thermal insulation performance (*i.e.*, the thermal conductivity of 0.025 W/(m·K) at room temperature, with a cold-side temperature of only 106 °C under a hot surface at 600 °C) and mechanical properties. The material maintained a functional stability under high-temperature conditions. After heat treatment at 500 °C, its thermal conductivity remained as low as 0.049 W/(m·K). Moreover, the compressive strength increased due to the homogenization of the pore structure. Although particle formation occurred in the aerogel at 700 °C, the basalt fiber framework remained structurally intact, and the weight loss was only 10% at 1000 °C. The results of Butane flame exposure tests for 20 min demonstrated the outstanding flame resistance of the material. A sintered protective layer of aerogel and fiber could form on the surface, effectively inhibiting heat penetration. The sample showed no burn-through, with sintering confined to a shallow depth, while the internal structure remained intact.

Keywords basalt fiber felt; aerogel composites; mechanical properties; atmospheric pressure drying; thermal insulation