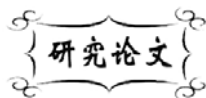


中图分类号: TB35
文献标识码: A

文献编号: 1005-1198 (2017) 02-0114-08
DOI: 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2016.12.002



SiO₂ 掺杂 Al₂O₃ 气凝胶改性研究

巢雄宇, 袁武华, 石清云, 姚诗杰

湖南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410082

摘要: 以仲丁醇铝与正硅酸乙酯为原料, 选取甲酰胺为干燥控制化学添加剂和调凝剂, 采用溶胶-凝胶法制备 SiO₂-Al₂O₃ 凝胶, 并通过老化、超临界干燥工艺得到了乳白色、轻质、块状无裂纹的硅铝二元气凝胶。将气凝胶进行高温热处理, 从室温到 1300°C 范围内, 气凝胶能够保持块状无坍塌、微裂纹产生, 其 1300°C 比表面积维持在 55 m²/g。采用 SEM、TEM、XRD、BET 等手段系统探究了 SiO₂ 含量对 Al₂O₃ 气凝胶性能与结构的影响, 着重分析了硅元素掺杂对热稳定性的改善机理。

关键词: 气凝胶; Al₂O₃; SiO₂; 热稳定性

随着航空航天事业的飞速发展, 航天飞行器对隔热材料的要求越来越高。气凝胶因具有较高的孔隙率和纳米尺寸的多孔结构, 使得其导热率极低且耐高温性优良, 能够满足日益苛刻的航天领域需求^[1,2]。在众多气凝胶中, 又以氧化铝 (Al₂O₃) 气凝胶的耐高温和隔热性能最为突出, 其在 30°C、1 atm 条件下的导热率仅为 29 mW/(m·K), 800°C、1 atm 条件下导热率仅为 98 mW/(m·K), 最高使用温度可达 1000°C 以上^[3,4], 可用作航空飞行器的隔热层。然而当工作温度超过 1000°C, Al₂O₃ 气凝胶会发生 α 相变, 导致体积收缩, 破坏其纳米孔结构。这些相变使得 Al₂O₃ 气凝胶的比表面积急剧下降。而 Al₂O₃ 颗粒之间的烧结则是 Al₂O₃ 气凝胶在高温条件下失效的另一原因, 导致骨架结构遭到破坏, 最终降低其隔热性能。

有研究显示^[5,6], 在 Al₂O₃ 气凝胶中引入外来添加剂能够抑制 Al₂O₃ 的高温烧结和 α 转变, 达到改善其耐高温性能的目的。Osaki 等^[7]选取异丙醇铝和正硅酸乙酯作为前驱体制备得到的硅铝二元气凝胶具有较优的耐高温稳定性, 在 1200°C 保温 2 h 后比表面积仍能够维持在 47 m²/g。通过对比不同硅含量掺杂的二元气凝胶在热处理后的微观组织结构和性能, 发现硅元素的掺杂会使得颗粒间的接触点减少, 表面/体扩散受到抑制, 耐高温性能得到提升。冯坚等^[8]选取仲丁醇铝与正硅酸乙酯

收稿日期: 2016-12-09

收到修改稿日期: 2016-12-20

第一作者: 巢雄宇 (1992 -), 男, 湖南岳阳人, 硕士研究生。E-mail: chaoxiongyu@163.com。

通讯作者: 袁武华 (1973 -), 男, 湖南岳阳人, 教授。E-mail: yuan46302@163.com。

为实验原料制备得到了硅铝二元气凝胶, 其 1200°C 比表面积为 97 m²/g ~ 116 m²/g, 更高温度下比表面积未提及。所以如何得到一种高温热稳定性更加优良的复合气凝胶还有待研究。

本文制备得到了块状无裂纹的 SiO₂ 掺杂 Al₂O₃ 气凝胶, 在热处理温度从 30°C 升至 1300°C 的过程中能够保持无坍塌、无微裂纹产生, 且在温度高达 1300°C 时比表面积仍能维持在一个较高数值 (55 m²/g)。本文通过调节 SiO₂ 与 Al₂O₃ 的配比, 探究了 SiO₂ 含量对 Al₂O₃ 气凝胶性能与结构的影响, 并分析了硅元素掺杂对 Al₂O₃ 气凝胶热稳定性的改善机理。

1 实 验

1.1 Al₂O₃-SiO₂ 气凝胶的制备

选择仲丁醇铝和正硅酸乙酯为原料制备 Al₂O₃-SiO₂ 气凝胶。称取一定质量分数的仲丁醇铝, 将其加入到一定比例的无水乙醇和硝酸混合溶液中, 在 60°C 充分搅拌使其溶解; 待形成无色透明溶液后加入一定比例的水、无水乙醇和甲酰胺的混和液搅拌得到 Al₂O₃ 溶胶。将正硅酸乙酯、水、无水乙醇、硝酸按照质量比 1: 5: 1: 1.8 × 10⁻³ 混合均匀, 得到 SiO₂ 溶胶。按照表 1 所示配比, 将 Al₂O₃ 溶胶和 SiO₂ 溶胶混合均匀, 得到编号分别为 AS10、AS81、AS61、AS41、AS21 的二元气凝胶样品。将混合溶胶密封放置在恒温箱中, 待凝胶后静置老化 24 h, 用无水乙醇浸泡以置换出凝胶中剩余的水分, 每隔 12 h 置换一次, 重复操作 3 次。而后, 利用反应釜进行超临界干燥 (选取无水乙醇为干燥介质, 温度为 270°C, 压强为 7.0 MPa), 得到最终产物 Al₂O₃-SiO₂ 气凝胶。

1.2 性能检测

首先采用刀具将气凝胶切成规则的几何块体, 然后测量其质量和体积并计算出表观密度。将气凝胶样品放入高温箱式炉中在设定温度下保温 2 h, 得到不同温度处理过后的气凝胶。使用美国麦克公司的 Tri-star 3020 型比表面积和孔径分析测试仪对气凝胶进行孔结构分析; 采用德国 Bruker 公司的 D8 Advance 型 X 线衍射仪 (XRD) 对气凝胶进行晶相分析; 采用美国 Nicolet 公司的 Nicolet-360 型红外光谱仪分析气凝胶的结构组成; 采用荷兰 FEI 公司的 FEI-Quanta 200 型环境扫描电子显微镜 (SEM) 和日本 JEOL 公司的 JEM-2100F (HR) 型透射电子显微镜 (TEM) 观察气凝胶的微观形貌。

2 结果与讨论

2.1 二元气凝胶基本性能分析

从表 1 可以看出, 随着铝硅比的变化, 样品的凝胶时间和线收缩率均发生了变化。随着二元气

表 1 铝硅比对 Al₂O₃-SiO₂ 气凝胶基本性质的影响
Table 1 Effect of the Al:Si molar ratio on the properties of Al₂O₃-SiO₂ aerogel

Sample	Si/Al molar ratio	Si content / wt%	Gelation time / h	Linear shrinkage / %	Density / g·cm ⁻³
AS10	1:0	0.0	1	21.0	0.075
AS81	8:1	6.1	8	8.0	0.053
AS61	6:1	8.4	20	7.7	0.048
AS41	4:1	10.6	36	7.5	0.059
AS21	2:1	17.3	50	6.6	0.062

凝胶中 SiO₂ 加入量的增加, 凝胶所需的时间增长, 但其线收缩率降低。这是因为随着 SiO₂ 溶胶的加入, 溶剂中的 SiO₂ 溶胶含量增加, 相应的铝原子比例降低, 原子间碰撞几率减小, 反应变慢, 导致凝胶时间延长。

气凝胶的密度随着硅含量的增加先减小后增大。其原因在于纯 Al₂O₃ 气凝胶在超临界干燥后体积收缩严重导致其密度较大; 而 SiO₂ 的加入会使得气凝胶的骨架结构增强, 抑制了超临界干燥过程导致的体积收缩, 导致二元气凝胶的密度相对于纯 Al₂O₃ 气凝胶要小。另一方面, 当体积变化趋于稳定时, SiO₂ 含量增加将导致密度有一定程度的提高。

所制备得到的 Al₂O₃-SiO₂ 气凝胶均为白色不透明块体。AS81 硅铝复合气凝胶经不同温度热处理后的宏观形貌如图 1 所示, 可以观察到有一定的体积收缩。相对于其他文献所制备的气凝胶而言, 该法制备得到的气凝胶在整个热处理过程中无坍塌或微裂纹现象产生。甲酰胺的加入能够调节溶胶的 pH 值来改变凝胶的速率, 控制胶束形态和离子尺寸, 得到均匀的骨架结构。这是制备得到高温处理过后仍能保持块状无裂纹气凝胶的关键。



图 1 样品 AS81 经不同温度热处理 2 h 后的宏观形貌: (a) 30°C; (b) 450°C; (c) 800°C; (d) 13000°C

Figure 1 Optical photographs of the sample AS81 after being heat-treated at different temperatures:

(a) 30°C; (b) 450°C; (c) 800°C; (d) 13000°C

2.2 晶型分析

在热处理过程中, 凝胶中 Al₂O₃ 的晶相会随温度的变化而改变。常温下, 凝胶中的铝以 γ -AlOOH (勃姆石) 的形式存在; 在 300°C ~ 500°C, γ -AlOOH 转变为 γ -Al₂O₃; 在 700°C ~ 800°C, γ -Al₂O₃ 转变为 δ -Al₂O₃; 在 900°C ~ 1000°C, δ -Al₂O₃ 转变为 θ -Al₂O₃; 在 1000°C ~ 1200°C, θ -Al₂O₃ 转变为 α -Al₂O₃。随着相变的进行, Al₂O₃ 的比表面积会相应减少。抑制 Al₂O₃ 晶相的相变, 能够提高其耐高温性能, 维持其高的比表面积。

分别对经 1000°C 与 1200°C 保温 2 h 后的不同铝硅比的硅铝二元气凝胶晶体结构进行了分析, 结果如图 2 所示。可以发现, 1000°C 热处理后, 纯 Al₂O₃ 气凝胶主要是以 θ -Al₂O₃ 结构存在, 这说明在温度升高至 1000°C 时, 勃姆石结构已大部分转变为 θ -Al₂O₃。向 Al₂O₃ 气凝胶中掺杂 SiO₂, XRD 图谱中出现了明显的无定形物衍射峰, θ -Al₂O₃ 相的衍射峰强度减弱。这表明二元硅铝气凝胶中存在无定形的 SiO₂, 而 θ -Al₂O₃ 相的生成受到阻碍。当铝硅比例在 8:1 到 6:1 (硅含量为 6.1 wt% ~ 8.4 wt%) 时, θ -Al₂O₃ 相的衍射峰强度最低; 硅含量继续增加, θ -Al₂O₃ 相的衍射峰强度增加, 这说明在铝硅比例在 8:1 到 6:1 之间时, θ -Al₂O₃ 相的生成受到的抑制最强烈。适量的硅抑制了 Al₂O₃ 的相转变, 气凝胶的热稳定性将得到改善。

从图 2 (b) 可以观察到, 经 1200°C 热处理后, 纯 Al₂O₃ 气凝胶中的 θ -Al₂O₃ 相全部转变为 α -Al₂O₃, 而铝硅比例在 6:1 到 2:1 之间 (硅含量为 8.4 wt% ~ 17.3 wt%) 的 Al₂O₃-SiO₂ 气凝胶在此温度下主要表现为尖锐且强度较大的莫来石相衍射峰, 这表明在此温度下 Al₂O₃ 与 SiO₂ 反应生成了新的晶相。SiO₂ 的加入能抑制 α -Al₂O₃ 相转变, 使得气凝胶的热稳定性提高。当 Al₂O₃ 与 SiO₂ 为 8:1 时, 热稳

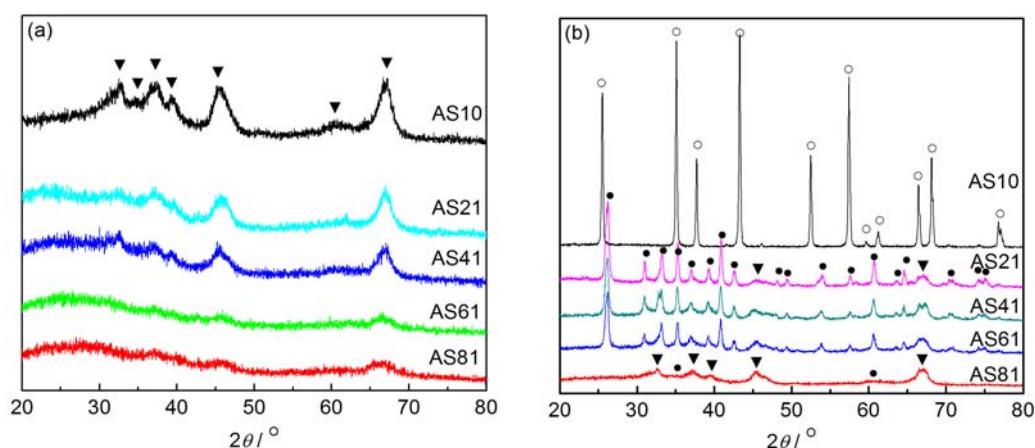


图 2 不同温度热处理后的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 气凝胶 XRD 图谱: (a) 1000°C ; (b) 1200°C
 Figure 2 XRD patterns of the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ aerogel after being heat-treated at (a) 1000°C and (b) 1200°C
 ○: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ●: mullite; ▼: $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$

定性最好, 还残留有大量的 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 未转变。

2.3 红外分析

Al_2O_3 气凝胶骨架上存在大量的羟基, 随着温度不断升高, 脱羟基过程不断持续, 使得 Al_2O_3 气凝胶的比表面积下降。为了进一步探索热稳定性改进机理, 研究 SiO_2 的存在形式, 探讨其是否与 Al 形成 Al-O-Si 键, 对其进行官能团分析, 在室温条件下对不同 SiO_2 含量的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 气凝胶进行了红外分析, 结果如图 3 所示。红外光谱图中, 3320 cm^{-1} 和 3080 cm^{-1} 处为勃姆石结构中 -OH 的吸收峰, 864 cm^{-1} 和 777 cm^{-1} 处则为 Al-O-Al 结构的吸收峰。在图中可以观察到, 随着 SiO_2 加入量的增加, 特别是当铝硅比达到 2: 1 时, C-H 键与 -OH 键仍然存在, 但勃姆石结构中的 Al-O-H 键所对应的峰消失, 这是因为 SiO_2 的加入使得 Al-O-H 键上的 H 被 Si 原子所取代, 形成了 Al-O-Si 键。Al-O-Si 键的生成使得在高温条件下原有 Al-O-H 骨架结构上的羟基间脱水缩合受到抑制, 从而达到提高热稳定性的目的。

2.4 比表面积分析

气凝胶的热稳定性可以通过其在高温条件下比表面积的数值变化来衡量。图 4 分别给出了经 1200°C 和 1300°C 热处理后二元气凝胶的比表面积随 SiO_2 加入量的变化关系。由图 4 可知, 经 1200°C 保温 2 h 时, 气凝胶的比表面积随 SiO_2 的加入量呈现先增加后减小的趋势。当硅含量在 6.1 wt% ~ 10.6 wt% 之间时, 气凝胶比表面积维持在较高水平 ($78\text{ m}^2/\text{g}$ ~ $100\text{ m}^2/\text{g}$), 明显高于纯 Al_2O_3 气凝胶的比表面积 ($10\text{ m}^2/\text{g}$)。

当铝硅比例为 8:1 (硅含量 6.1 wt%) 时, 气凝胶比表面积数值达到最高。当热处理温度进一步升高至 1300°C 时, 这一样品的比表面积仍能维持在 $55\text{ m}^2/\text{g}$ 。这一方面是因为样品本身的低

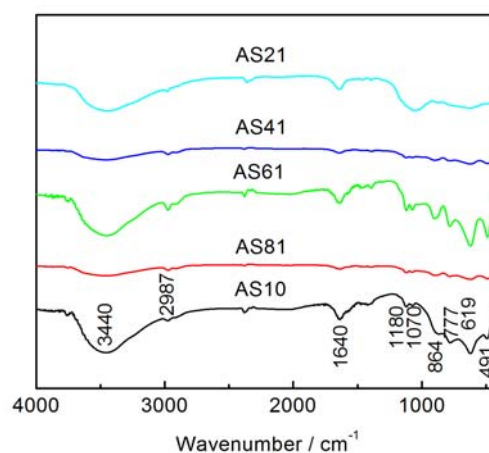


图 3 不同铝硅比 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 气凝胶红外光谱图
 Figure 3 IR spectra of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ aerogels with different silica contents

密度使得颗粒之间的接触点减少, 从而抑制了高温条件下颗粒之间的烧结; 另一方面, SiO₂ 的加入在表面形成了保护层, 能够抑制铝原子的表面扩散, Si 原子置换原有 Al-O-H 骨架结构上的羟基 H 原子使得其脱水缩合受到抑制, 从而提高 Al₂O₃ 气凝胶的热稳定性^[10,11]。

图 5 为铝硅比为 8: 1 的复合气凝胶经 1300°C 保温 2 h 后在相对压力 (P/P_0) 为 0 ~ 1 范围内的吸附-脱附等温线。依据国际理论及应用化学联合会 (IUPAC) 的分类方法, Al₂O₃-SiO₂ 气凝胶的氮吸附等温线属于 IUPAC 分类法中的第 IV 类等温线, 体现为介孔 (2 nm ≤ 孔径 ≤ 50nm) 材料的吸附。小的孔径可以有效地抑制气凝胶空洞中空气的热传导和对流传热, 降低导热系数。

2.5 微观形貌分析

不同硅含量掺杂的 Al₂O₃-SiO₂ 气凝胶经过超临界干燥处理后的微观形貌如图 6 所示。从图中可以明显发现, Al₂O₃ 气凝胶的颗粒尺寸要大于 Al₂O₃-SiO₂ 气凝胶的颗粒尺寸。这是因为在溶胶-凝胶过程中, 硅原子的加入阻碍了 AlOOH 颗粒的进一步长大。颗粒尺寸较小, 颗粒与颗粒之间的接触点

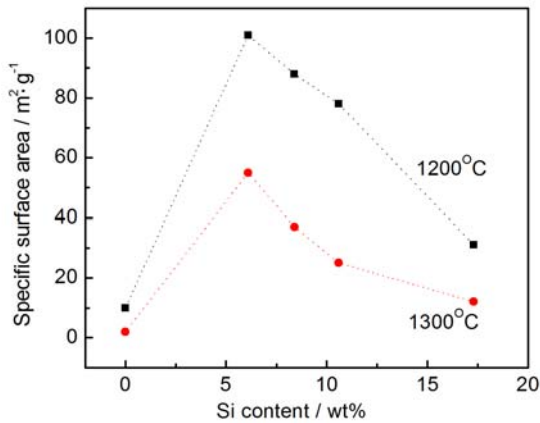


图 4 1200°C 和 1300°C 热处理后气凝胶的比表面积
Figure 4 Specific surface area of Al₂O₃-SiO₂ aerogels after being heat-treated at 1200°C and 1300°C

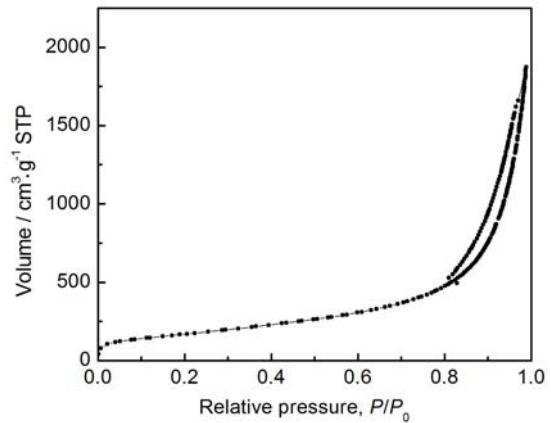


图 5 1300°C 热处理后样品 AS81 的吸附-脱附曲线
Figure 5 Nitrogen adsorption-desorption of the sample AS81 after being heat-treated at 1300°C

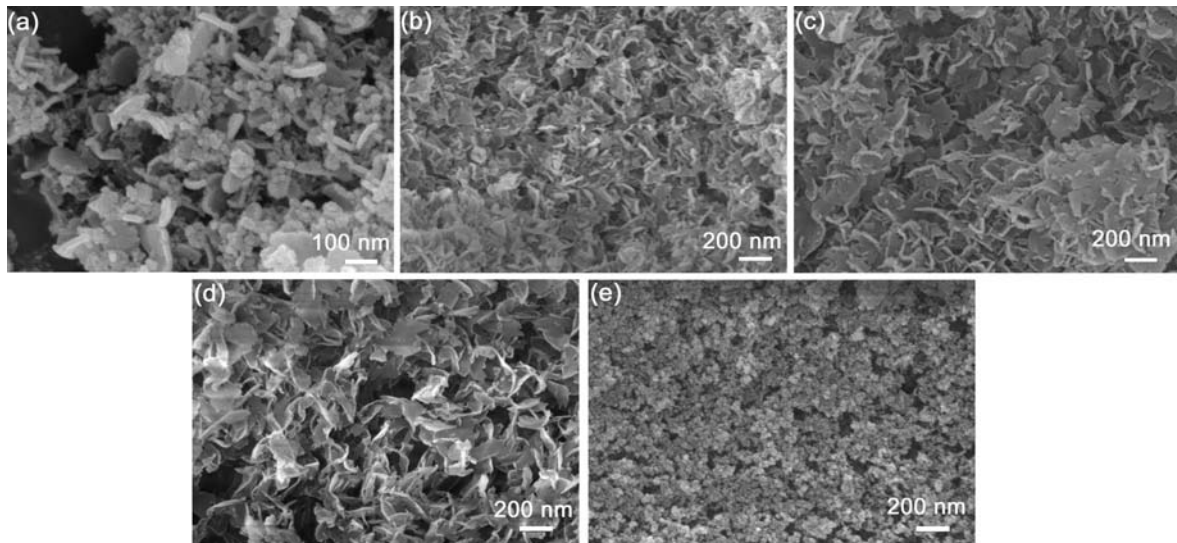


图 6 未经热处理的气凝胶微观形貌: (a) AS10; (b) AS81; (c) AS61; (d) AS41; (e) AS21
Figure 6 Microstructures of the prepared aerogels: (a) AS10; (b) AS81; (c) AS61; (d) AS41; (e) AS21

减少, 有利于抑制表面/体扩散, 获得更优的热稳定性。另外, 掺杂到气凝胶结构内部的硅原子, 在高温状态下能够抑制 Al_2O_3 原子的晶格振动, 这样当 α 相晶相形成时, 也阻止了晶相重排^[12]。

图 7 给出了不同硅含量掺杂的 Al_2O_3 - SiO_2 气凝胶经 1200 °C 热处理后的微观形貌。可以看出, 纯 Al_2O_3 气凝胶经 1200 °C 热处理后变为大的长条状片状颗粒, 并有团聚现象产生, 所以导致比表面积数值较小。硅铝二元气凝胶的原始颗粒尺寸较小, 颗粒之间的接触受到抑制, 且硅元素的加入使得原 Al_2O_3 气凝胶骨架结构中的 $-\text{OH}$ 上的氢原子被硅原子所取代, 抑制了羟基间的脱水缩合, 使得

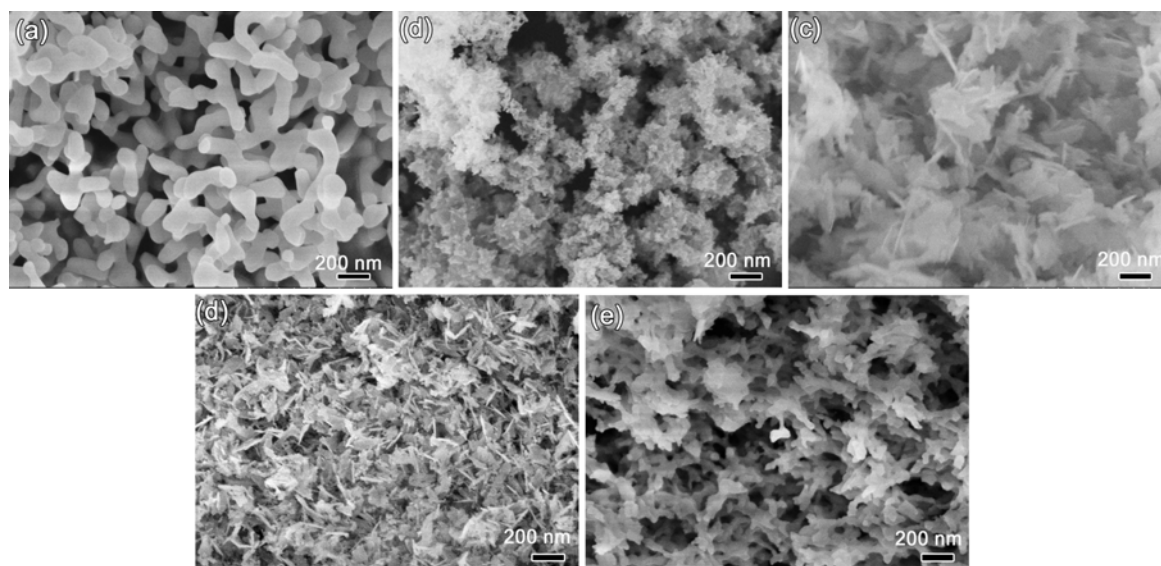


图 7 1200°C 热处理后气凝胶的微观形貌: (a) AS10; (b) AS81; (c) AS61; (d) AS41; (e) AS21
Figure 7 Microstructures of the aerogels after being heat-treated at 1200°C

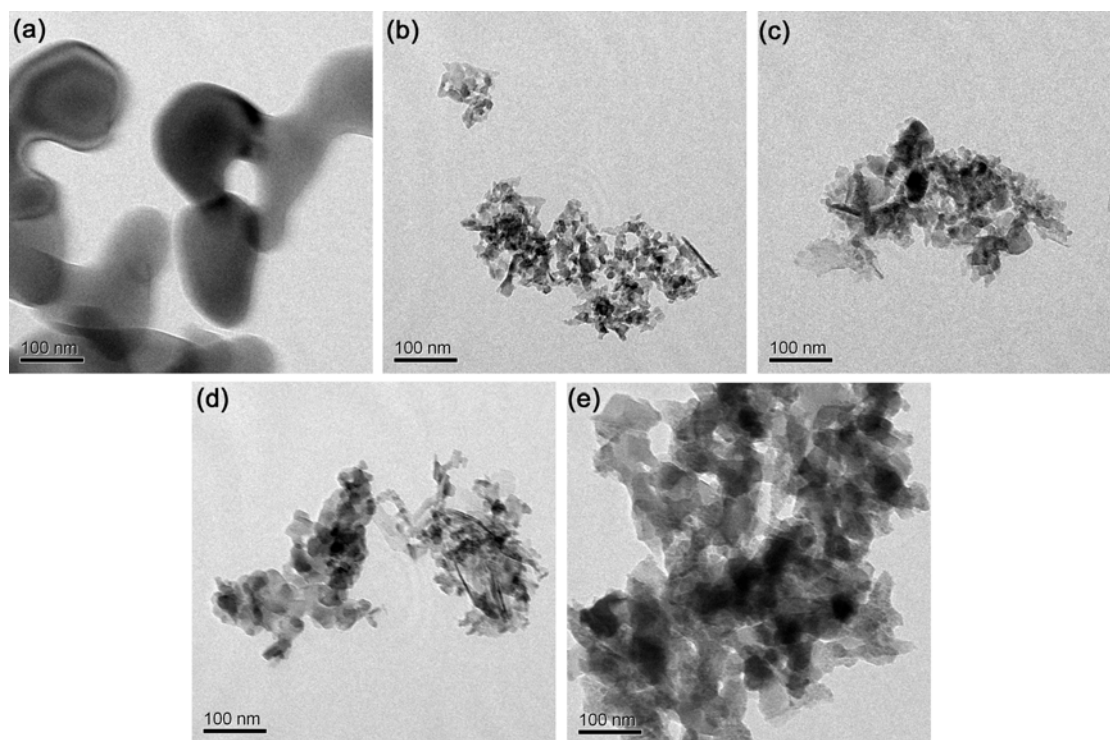


图 8 1200°C 热处理后气凝胶的 TEM 照片: (a) AS10; (b) AS81; (c) AS61; (d) AS41; (e) AS21
Figure 8 TEM images of the aerogels after being heat-treated at 1200°C

颗粒的长大受到阻碍。因此, 硅铝二元气凝胶在高温条件下其比表面积还能保持一个较高的数值。但是, 当硅含量过大时, SiO₂ 形成的骨架结构因其本身特性, 高温稳定性差, 易坍塌引起骨架颗粒的收缩团聚, 从而导致了二元气凝胶热稳定性呈下降趋势^[13]。

为了更进一步了解气凝胶的微观结构, 对其进行了透射电镜分析, 结果示于图 8。可以观察到 1200°C 热处理后, 纯 Al₂O₃ 气凝胶变为大尺寸的长条状颗粒, 长度在 300 nm 左右。而添加了 SiO₂ 的气凝胶相对而言颗粒尺寸较小, 在 AS81 样品 (铝硅比 8: 1) 中还能观察到有针状结构颗粒存在, 块状颗粒尺寸为 40 nm 左右, 明显小于另外四组样品。这是 AS81 样品热稳定性优于其他样品的主要原因之一。此外, 从图中还可以看出, 热处理后样品仍能保持较为完整的多孔结构, 使得其比表面积维持在一个较高的数值。

3 结 论

(1) 超临界干燥制备得到的 Al₂O₃-SiO₂ 气凝胶呈现白色不透明块状, 无裂纹。气凝胶在温度高达 1300°C 的热处理过程中仍能保持整块状, 无裂纹产生。

(2) 二元气凝胶的热稳定性随着 SiO₂ 加入量的增加先升高后降低, 当 Al₂O₃ 与 SiO₂ 之比为 8:1 时, 热稳定性最好: 其 1200°C 保温 2 h 后还有残留大量的 θ -Al₂O₃ 相, 1300°C 热处理后比表面积仍能维持在 55 m²/g。

(3) SiO₂ 的加入能抑制 Al₂O₃ 颗粒的高温烧结和相转变。一方面, SiO₂ 溶胶的加入降低了气凝胶的密度, 硅原子掺杂改变了凝胶结构, 阻碍了 Al₂O₃ 颗粒间的接触, 抑制了高温下晶粒长大; 另一方面, Al-O-H 键上的 H 原子被 Si 原子所取代形成 Al-O-Si 键, Al-O-H 键的减少使得羟基间的脱水缩合受到抑制。所以, 适量的 SiO₂ 掺杂 Al₂O₃ 气凝胶能使得气凝胶的热稳定性得到提升。

参考文献

- [1] KISTLER S. Coherent expanded aerogels and jellies [J]. *Nature*, 1931, 127: 741-741.
- [2] 孙达, 周长灵, 陈恒, 等. 二氧化硅气凝胶的研究现状及应用前景[J]. *现代技术陶瓷*, 2015, 36 (4): 24-31.
- [3] POCO JF, SATCER JH, HRUBESH LW, et al. Synthesis of high porosity, monolithic alumina aerogels [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2001, 285, 57-63.
- [4] 温培刚, 巢雄宇, 袁武华, 等. 耐高温氧化铝气凝胶研究进展[J]. *材料导报*, 2016, 30 (15): 51-56.
- [5] 周洁洁, 陈晓红, 宋怀河. 氧化钇掺杂对 Al₂O₃ 块状气凝胶结构与性能的影响[J]. *硅酸盐通报*, 2010, 29 (5): 1002-1006.
- [6] ALPHONSE P, FAURE B. Thermal stabilization of alumina modified by lanthanum [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2014, 196: 191-198.
- [7] OSAKI T, NAGASHIMA K, WATARI K, et al. Silica-doped alumina cryogels with high thermal stability [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2007, 353 (24): 2436-2442.
- [8] 冯坚, 高庆福, 武纬, 等. 硅含量对 Al₂O₃-SiO₂ 气凝胶结构和性能的影响[J]. *无机化学学报*, 2009, 25 (10): 1758-1763.
- [9] ARAVIND PR, MUKUNDAN P, PILLAI PK, et al. Mesoporous silica-alumina aerogels with high thermal pore stability through hybrid sol-gel route followed by subcritical drying [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2006, 96 (1): 14-20.
- [10] HORIUCHI T, OSAKI T, SUGIYAMA T, et al. Maintenance of large surface area of alumina heated at elevated temperatures above 1300°C by preparing silica-containing pseudoboehmite aerogel [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2001, 291 (3): 187-198.

- [11] YOON JS, LEE Y, RYU J, et al. Production of high carbon number hydrocarbon fuels from a lignin-derived α -O-4 phenolic dimer, benzyl phenyl ether, via isomerization of ether to alcohols on high-surface-area silica-alumina aerogel catalysts [J]. Applied Catalysis B, 2013, 142: 668–676.
- [12] SALIGER R, HEINRICH T, GLEISSNER T, et al. Sintering behaviour of alumina-modified silica aerogels [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1995, 186: 113–117.
- [13] HURWITZ FI, GUO H, ROGERS RB, et al. Influence of Ti addition on boehmite-derived aluminum silicate aerogels: structure and properties [J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2012, 64 (2): 367–374.

※ ※

Modification Research of Silica Doped Alumina Aerogel

CHAO Xiong-Yu, YUAN Wu-Hua, SHI Qing-Yun, YAO Shi-Jie

College of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China

Abstract: With Aluminum tri-sec-butoxide and tetraethylorthosilicate (TEOS) as precursor materials, and formamide as drying control chemical additive and admixture, silica-alumina gels were prepared by sol-gel method. Then, white, light, block and no-crack silicon-aluminum aerogels were obtained through the aging and supercritical drying process. After being heat-treated in the temperature range from room temperature to 1300°C, aerogels can keep block, no collapse and microcrack, and still maintain a higher value of specific surface area, 55 m²/g. Through SEM, TEM, XRD, BET methods, the effect of silica content on the structures and properties of the obtained silica-alumina aerogels was investigated. The mechanism of the improvement of the thermal stability by the addition of silica was also analyzed.

Key words: Aerogels; Alumina; Silica; Thermal stability