

耐高温气凝胶隔热材料

赵南 冯坚 姜勇刚 高庆福 冯军宗

(国防科学技术大学航天与材料工程学院,长沙 410073)

文 摘 介绍了气凝胶的基本特点,重点介绍了 SiO_2 气凝胶、 ZrO_2 气凝胶、 Al_2O_3 气凝胶、 Si-C-O 气凝胶隔热材料的耐高温性能,并对耐高温气凝胶的发展方向进行了展望。

关键词 气凝胶,隔热材料,耐高温性

High-Temperature Stability of Aerogel Thermal Insulation

Zhao Nan Feng Jian Jiang Yonggang Gao Qingfu Feng Junzong

(College of Aerospace & Materials Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073)

Abstract The main properties of aerogel are reviewed, and the thermal stabilities of silica, zirconia, alumina, and silicon oxycarbides aerogels are summarized. The prospective development of high-temperature aerogel thermal insulation is discussed.

Key words Aerogels, Thermal insulation, High-temperature stability

1 引言

随着航空航天事业的飞速发展,要求隔热材料在隔热性能优异的同时还要具备较好的耐高温性能。

SiO_2 气凝胶具有高孔隙率(85%–99.8%)、高比表面积(约 $1\ 000\ \text{m}^2/\text{g}$)、低密度($3\text{--}150\ \text{mg}/\text{cm}^3$)等优良性质,其纳米级孔可显著降低气体分子热传导和对流传热,纤细的骨架颗粒可显著降低固体热传导,因此其具有极低的热导率 [$13\ \text{mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$],被认为是热导率最低的固体材料^[1]。目前研究较多的几种气凝胶的耐温性都不高($1\ 200^\circ\text{C}$ 以下),应用方面受到很大限制。

本文综述了耐高温气凝胶的研究现状,分析并总结了 SiO_2 气凝胶、 ZrO_2 气凝胶、 Al_2O_3 气凝胶、 Si-C-O 气凝胶的耐高温性能,同时对耐高温气凝胶隔热材料的发展方向进行了探讨。

2 SiO_2 气凝胶耐高温性能研究进展

2.1 SiO_2 气凝胶

SiO_2 气凝胶是由纳米级 SiO_2 微粒相互连结而成的具有三维网络结构的纳米孔固体材料。目前, SiO_2 气凝胶一般制备工艺如下:首先通过溶胶-凝胶

形成连续的纳米量级的凝胶网络结构,然后经超临界干燥在不破坏其孔结构的条件下,除去凝胶纳米孔洞内的溶剂,最终得到纳米孔 SiO_2 气凝胶,其微观结构见图 1^[2]。

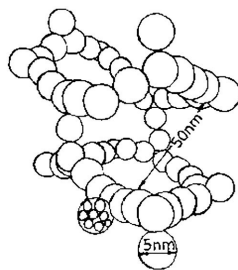


图 1 SiO_2 气凝胶微观结构

Fig. 1 Microstructure of silica aerogel

SiO_2 气凝胶的隔热效果非常好,但其粒子较细,表面能较高导致其在较高的温度下使用会产生烧结,引起气凝胶收缩、孔结构破坏以及比表面积下降,最终导致 SiO_2 气凝胶隔热性能降低,其比表面积与温度的关系如图 2 所示^[3]。

由图 2 可知,在 700°C 之后 SiO_2 气凝胶比表面积开始下降,说明在 700°C 以上时孔结构已经被破坏。

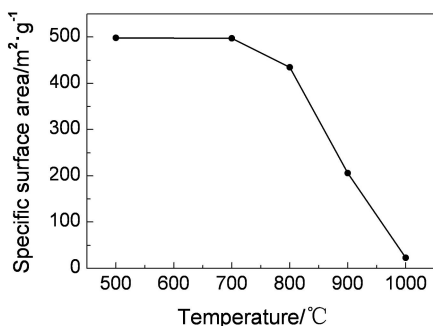


图2 SiO₂气凝胶在不同温度下的比表面积
Fig. 2 Surface area of silica aerogel at different heat treatment temperatures

2.2 掺杂 SiO₂ 气凝胶隔热材料

一些研究者对 SiO₂ 气凝胶进行掺杂改性处理^[4-5]。甘礼华等^[6]选用合适孔结构的 SiO₂ 气凝胶先驱体,通过硝酸铁溶液的浸泡,在 SiO₂ 气凝胶介孔内组装 Fe₂O₃ 纳米微粒,制备纳米微粒-气凝胶介孔复合体材料。1 000℃热处理后样品平均孔径约 24.7 nm,比表面积为 138-148 m²/g。这主要是掺杂后生成的 Fe₂O₃ 纳米微粒在较大孔径内与孔壁羟基结合,形成“凸起”,“凸起长大后”相互连接成“桥”,分割孔洞形成新的结构,支撑骨架提高了比表面积。

杨双喜^[7]将正硅酸乙酯、水、乙醇、间苯二酚和甲醛以一定比例同时混合,并以氨水为催化剂制备湿凝胶,经溶剂置换、老化、超临界干燥得到 SiO₂/C 杂化气凝胶,该气凝胶经 1 000℃裂解后比表面积还有 291.6 m²/g。

P. RAravind 等^[8]以正硅酸乙酯 (TEOS)、异丙醇 (IPA)、盐酸 (HCl) 为原料,按 TEOS:IPA:HCl (pH=1.54)=1:4:12 的配比制备出 SiO₂ 溶胶,将一定量的浓度为 10.7 mg/mL Al₂O₃ 溶胶加入 SiO₂ 溶胶,常压干燥得到干凝胶。Al 含量为 15wt% 的凝胶在 500℃ 时比表面积为 420 m²/g,900℃ 时为 232 m²/g。

SiO₂ 气凝胶在进行掺杂改性处理后,高温下仍具有较高的比表面积,说明 SiO₂ 气凝胶耐高温性能通过掺杂改性处理后得到了改善,但是与未烧结前相比隔热性能差距很大。SiO₂ 气凝胶在 700℃ 以上出现的烧结现象是制约其使用的重要因素,提高 SiO₂ 气凝胶的耐高温性要从抗烧结出发,由其微观结构着手采用合适方法降低其表面能,达到承受更高温度的要求。

3 ZrO₂ 及其掺杂气凝胶耐高温性能

3.1 ZrO₂ 气凝胶

ZrO₂ 具有很高的化学稳定性和热稳定性,热导率很低,如立方相 ZrO₂ 的热导率为 1.675 (100℃),2.094 W/(m·K) (1 300℃)^[9]。所以,ZrO₂ 一直是重

要的热障涂层材料和耐高温隔热材料。

Wu 等^[10]以 ZrO(NO₃)₂·2H₂O 为原料,采用醇-水加热法制备凝胶,再经过乙醇超临界干燥制备出比表面积达 675 m²/g 的 ZrO₂ 气凝胶,该气凝胶经 600℃ 热处理后比表面积降低为 205 m²/g,1 000℃ 处理后降为 46 m²/g。

V. Idakiev 等^[11]以异丙醇锆 [Zr(OC₃H₇)₄] 为原料,以聚六乙氧基十三烷 [C₁₃(EtO)₆] 为模板剂,80℃ 水热反应后用乙醇溶解模板,再 80℃ 真空干燥制备了比表面积达 613 m²/g 的介孔 ZrO₂,经过 400℃ 热处理后比表面积降为 142 m²/g。

Liu 等^[12]以丙醇锆为原料,以乙酰丙酮为螯合剂,加入聚醚 P-123,凝胶后在 NaOH 溶液中回流,制备了介孔 ZrO₂,400℃ 处理得到的样品比表面积为 247 m²/g,700℃ 处理后降为 98 m²/g,800℃ 后降为 97 m²/g。

从以上可以看出,ZrO₂ 气凝胶都具有高比表面积,但经过 600-800℃ 的热处理后,比表面积都降低至 100 m²/g 以下,说明 ZrO₂ 气凝胶耐温性较差。目前,许多研究者致力于制备掺杂改性的 ZrO₂ 气凝胶,希望提高其热稳定性。

3.2 掺杂 ZrO₂ 气凝胶

ZrO₂ 具有三种晶型,其转化关系见图 3。

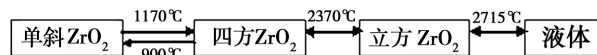


图3 ZrO₂ 不同晶型间的转变温度

Fig. 3 Transition temperature of different crystal zirconia

由图 3 可知 ZrO₂ 在升温过程中,单斜晶转变为四方晶;降温过程中,四方晶转变为单斜晶。在晶型转变过程中会发生体积变化,因此,ZrO₂ 气凝胶的纳米孔结构会因晶型的转变而被破坏,所以必须进行晶型稳定化处理。

C. Suciuc 等^[13]以氯化锆 (ZrCl₄) 和六水硝酸钇 [Y(NO₃)₃·6H₂O] 为原料,以蔗糖和果胶为凝胶剂,凝胶后经过不同温度热处理制备 8 mol% 氧化钇稳定氧化锆 (8YSZ) 粉末。500℃ 热处理后比表面积为 83.8 m²/g,700℃ 后即降为 41.7 m²/g。

I. M. Hung 等^[14]以六水硝酸氧锆 [ZrO(NO₃)₂·6H₂O] 和六水硝酸氧钇 [Y(NO₃)₃·6H₂O] 为原料,以十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 为模板剂,尿素为催化剂,采用共沉淀法制备了介孔氧化钇稳定氧化锆 (YSZ) 粉末。600℃ 热处理后比表面积为 137 m²/g,而 800℃ 热处理后降为 66 m²/g。

O. V. Melezhyk 等^[15]以八水氯化氧锆 (ZrOCl₂·8H₂O) 和钨酸铵 (NH₄)₂WO₄ 为原料,聚乙烯醇为模

板,凝胶后水洗并在较低温度下干燥,在氩气气氛下于不同温度裂解炭化,最后于空气中 500℃ 热处理除碳,制备了介孔 WO_3/ZrO_2 复合氧化物。该 WO_3/ZrO_2 复合氧化物的高温稳定性比相同方法制备的纯介孔 ZrO_2 更好。500℃ 时比表面积为 305 m^2/g , 700℃ 处理后降低为 150 m^2/g 。

综上所述可以发现掺杂后的 ZrO_2 气凝胶耐温性没有明显改善,经受 800℃ 后比表面积降到了 200 m^2/g 以下,可能是因为纳米级的 ZrO_2 颗粒具有高比表面能,使其结晶温度大大降低,从而在远低于其第一相变温度 1 170℃ 的温度下 (500–600℃) 即发生烧结,因此如何提高 ZrO_2 气凝胶的耐温性还有待进一步研究。

4 Al_2O_3 气凝胶耐高温性能

4.1 Al_2O_3 气凝胶

Al_2O_3 由于其优越的耐高温性,一直是重要的耐火材料。含 Al_2O_3 52wt% 的纤维能用作 1 250℃ 的隔热材料,含 Al_2O_3 65wt% 的纤维可用到 1 450℃^[16]。 Al_2O_3 气凝胶不仅具有一般气凝胶的性质,而且还具有较好的耐高温和热稳定性。自 Yoldas^[17–18] 通过金属有机醇盐成功制备出 Al_2O_3 气凝胶以来,其研究越发引起人们的关注。

J. F. Poco 等^[19] 以低于化学计量比的水制备出块状 Al_2O_3 气凝胶,具有较好的耐高温和热稳定性,950℃ 热处理气凝胶没有明显的收缩,在 1 050℃ 时只收缩 2% 左右,比表面积约为 376 m^2/g 。

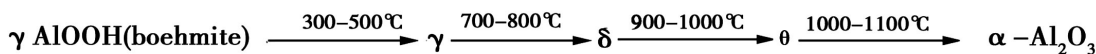


图 5 Al_2O_3 气凝胶在温度升高过程中发生的相变

Fig. 5 Crystal transition of alumina aerogel at high temperature

图 4 所示的 γAlOOH 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 都是尖晶石结构,而 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为密排六方结构,所以在 1 000℃ 以上发生 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相变会导致体积收缩,破坏其纳米孔结构。已有研究表明,在 Al_2O_3 气凝胶中引入 Si、La、Ba 等元素^[23–25],形成二元或多元的氧化物气凝胶,可提高 Al_2O_3 气凝胶的耐高温性能。

4.2 掺杂 Al_2O_3 气凝胶

4.2.1 SiO_2 掺杂 Al_2O_3 气凝胶

目前 SiO_2 掺杂 Al_2O_3 气凝胶一般的制备过程是分别制备 Al_2O_3 溶胶和 SiO_2 溶胶后,将其混合,然后添加催化剂使其凝胶,凝胶再通过干燥之后最终获得复合气凝胶。国内外学者针对 SiO_2 掺杂提高 Al_2O_3 气凝胶的耐高温性能做了相关研究工作。

T. Horiuchi 等^[26] 在 80℃ 的热水中首先加入一定量异丙醇铝,搅拌使其水解,加入硝酸制备出 Al_2O_3

徐子颀等^[20] 以 $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_9(\text{NO}_3)_3$ 为前驱体,甲酰胺作为干燥控制化学添加剂 (DCCA),1,2-环氧丙烷作为凝胶网络诱导剂,通过溶胶-凝胶,常压干燥制备 Al_2O_3 气凝胶;该气凝胶的比表面积约为 460 m^2/g 。

高庆福等^[21] 用仲丁醇铝 (ASB)、乙酰乙酸乙酯 (Etac)、水和乙醇为原料,保证 ASB/EtOH/ H_2O /Etac 摩尔比为 1:(8–16):1.2:(0–0.1) 下配溶胶,经超临界干燥后获得气凝胶。分析结果表明 Al_2O_3 气凝胶具有比 SiO_2 气凝胶更好的耐高温性能,热处理后比表面积还有 176 m^2/g 。图 4 为 1 000℃ 热处理后 Al_2O_3 气凝胶微观结构形貌。

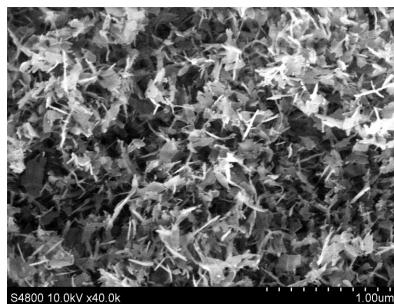


图 4 Al_2O_3 气凝胶 1 000℃ 热处理微观结构形貌

Fig. 4 Microstructure of alumina aerogel at 1 000℃

Al_2O_3 气凝胶虽然具有较好的热稳定性,但在温度升高的情况下,会产生一系列的相变,如图 5 所示^[22]。

溶胶,然后在四乙氧基硅烷中加入硝酸使其水解后,与溶胶混合,最后再加入尿素使混合溶胶凝胶,通过超临界干燥制备出气凝胶。经热处理后,1 200℃ 时其比表面积可 150 m^2/g ,1 400℃ 时仍有 30 m^2/g 。

岳宝华等^[27] 选取不同铝源制备了 SiO_2 改性的 Al_2O_3 气凝胶,结果显示,以偏铝酸钠为原料,采用溶胶-凝胶和超临界干燥技术制备出的 10wt% $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 气凝胶经 1 100℃ 煅烧后主要以 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相存在,比表面积达到 233 m^2/g 。这主要是 SiO_2 的添加阻碍了 Al 原子由四面体位置向八面体位置的迁移,从而稳定了 Al_2O_3 的物相结构。

赵惠忠等^[28] 以异丙醇铝、正硅酸乙酯、无水乙醇和少量胶溶剂为原料,制备 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 溶胶,经超临界干燥后得到莫来石粉,其样品常温下比表面积可达 999 m^2/g ,1 000℃ 时为 298 m^2/g ,1 300℃ 时为 35

m^2/g ,表现出了较好的高温稳定性。

俞建长等^[29]以异丙醇铝、正硅酸乙酯为铝源和硅源,通过常压干燥制备了不同 Al/Si 摩尔比的干凝胶,Al/Si 摩尔比为 3 : 2 时,在 1 150℃ 煅烧后的比表面积为 130 m^2/g ,1 220℃ 煅烧的产物为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$,1 300℃ 煅烧的产物为莫来石相和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$,有很好的热稳定性。

武纬等^[30]用铝盐、醇溶剂和去离子水按一定比例配制成氧化铝溶胶,用正硅酸乙酯、去离子水、醇溶剂和盐酸按一定的摩尔比混合配制氧化硅溶胶,然后按一定 Al/Si 摩尔比将两种溶胶混合,经凝胶老化后,再进行超临界流体干燥,制成最终气凝胶。该气凝胶在 1 000℃ 下比表面积有 444.5 m^2/g 。

目前,对于 SiO_2 掺杂 Al_2O_3 气凝胶的研究主要集中在高温催化剂载体方面,针对其耐高温性能进行研究较多,而对隔热方面的研究较少,未来 SiO_2 掺杂 Al_2O_3 气凝胶作为耐高温隔热材料会有很好的应用前景。

4.2.2 稀土、碱土氧化物掺杂 Al_2O_3 气凝胶

与掺杂 SiO_2 相类似,用稀土和碱土元素掺杂改性 Al_2O_3 气凝胶主要是抑制其晶型转变,但也有研究表明稀土和碱土元素的加入可以防止 Al_2O_3 气凝胶高温烧结。从提高 Al_2O_3 气凝胶耐高温性能的角度出发一些研究者采用了掺杂稀土和碱土元素的方法。

B. Ersoy 等^[31]用溶胶-凝胶法制备了 La_2O_3 改性的 Al_2O_3 ,经 1 000℃ 焙烧后其比表面积有 142 m^2/g 。 La_2O_3 的加入抑制了 Al_2O_3 的表相扩散从而改善其热稳定性。

刘勇等^[32]用不同方法制备 Ba 改性 Al_2O_3 ,其中用溶胶-凝胶法以仲丁醇铝、仲丁醇、水、硝酸钡为原料,50℃ 水解后老化 24 h 得到的凝胶改性效果最好。1 150℃ 焙烧后比表面积最大有 103.5 m^2/g 。作者用 XRD 分析溶胶-凝胶法制得的 Ba 改性 Al_2O_3 样品,其比表面积大大提高而铝酸盐的衍射峰强度最低,表明分散态而非晶态的 Ba 物种抑制了 Al_2O_3 的烧结和 α 相变,提高 Al_2O_3 热稳定性。另外刘勇^[33]还用 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 浸渍改性 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的高温热稳定性,结果发现 1 150℃ 焙烧后比表面积大于纯 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$,但比表面积仅有 41.4 m^2/g 左右。

许铮等^[34]按化学计量比配制一定浓度的 Al (NO_3)₃、La(NO_3)₃、Ni(NO_3)₂ 水溶液,以氨水为催化剂在室温下先制备出白色铝胶,再分别滴加钨盐和镍盐到铝胶中,经老化和超临界干燥后获得浅兰绿色的凝胶粉末。该粉末在 823℃ 煅烧后比表面有 306.9 m^2/g 。

稀土、碱土氧化物掺杂改性 Al_2O_3 材料的研究较
<http://www.yhclgy.com> 宇航材料工艺 2010 年 第 5 期

多,而针对 Al_2O_3 气凝胶的掺杂相关文献报道很少,未来有关稀土、碱土氧化物对 Al_2O_3 气凝胶掺杂改性的研究具有较高应用价值。

5 Si-C-O 气凝胶耐高温性能

关于 Si-C-O 体系目前研究较多的是 Si-C-O 结构的陶瓷材料,该陶瓷材料在高温下表现出较好的热稳定性,用途较为广泛。

S. H. Ming-Ta 等^[35]以有机硅氧烷为原料用溶胶凝胶法、常压干燥、高温裂解制备 Si-C-O 黑色耐高温陶瓷。该陶瓷具有耐高温、轻质(密度 0.12 - 0.6 g/cm^3)、抗氧化、有效抵挡红外辐射等特点。据报道该陶瓷在 1 700℃ 有氧条件下保持结构稳定。

J. Parmentier 等^[36]以 $\text{HSi}(\text{OEt})_3$ 、 $\text{CH}_3\text{SiH}(\text{OEt})_2$ 为原料用溶胶凝胶、常压干燥、裂解(1 000℃)获得 Si-C-O 玻璃。据报道该玻璃 1 000℃ 时比表面积有 80 m^2/g 。V. Manuela 等^[37]用 $\text{CH}_3\text{SiH}(\text{OEt})_3$ 为原料填充 BN 配溶胶、常压干燥、裂解获得较低介电常数的微米孔 Si-C-O 玻璃。据报道该玻璃的结构在 1 400℃ 保持稳定。

G. D. Soraru 等^[38]系统地研究了 Si-C-O 玻璃的制备工艺、结构以及性能,发现 Si-C-O 玻璃比 SiO_2 玻璃具有更高的热稳定性和更好的力学性能,其主要原因在于玻璃相中形成了更加复杂的网络结构,除了具有 Si-O 键外,还具有 Si-C 键以及游离 C 等,若进行高温处理,还会进一步分离出 SiC、 SiO_2 纳米晶相。

目前,国内外对 Si-C-O 气凝胶研究的相关报道较少,借鉴 Si-C-O 玻璃的结构和特性,选择合适的有机硅氧烷,通过溶胶-凝胶、超临界干燥工艺制备含有 Si、C、O 元素的气凝胶先驱体,再进行高温惰性气氛裂解,也可能得到耐温性达 1 200℃ 以上的 Si-C-O 气凝胶。

6 结语

近年来对纳米孔气凝胶隔热材料的研究报道很多,但多数都是针对制备工艺和隔热性能,关于材料的高温稳定性研究较少。目前航天事业快速发展,迫切需要高性能耐高温隔热材料。通过掺杂改性的方法虽然可以改善气凝胶的耐高温性能,但是在应用方面还难以达到预期要求。因此研制一种新的耐高温气凝胶及其隔热材料体系是当前解决材料应用问题的关键。

参考文献

- [1] 王小东. 纳米多孔 SiO_2 气凝胶隔热复合材料应用基础研究[D]. 长沙:国防科学技术大学,2006
- [2] Lawrence W H. Aerogel Applications[J]. Journal of Non-Crystalline Solids,1998,225:335-342

[3] 冯军宗. 二氧化硅气凝胶高效隔热材料的制备与应用研究[D]. 长沙:国防科技大学,2007

[4] Fricke J,Emmerling A. Aerogels-recent progress in production techniques and novel applications[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 1998,13:299-303

[5] 刘朝辉,苏勋家,侯根良,等. SiO₂气凝胶的改性研究及在航空航天领域的应用工艺与材料[J]. 飞航导弹,2008,10:61-64

[6] 甘礼华,宰正蓓,刘明贤,等. 一种提高二氧化硅气凝胶热稳定性的方法[P]. 中国专利:1724354A,2006-1-25

[7] 杨双喜. SiO₂/C 杂化气凝胶的合成及结构研究[D]. 北京:北京化工大学,2006

[8] Aravind P R, Mukundan P, Pillai P K, et al. Mesoporous silica-alumina aerogels with high thermal pore stability through hybrid sol-gel route followed by subcritical drying[J]. Microporous Mesoporous Mater,2006,96:14-20

[9] 曹学强. 热障涂层材料[M]. 北京:科学出版社,2007

[10] Wu Z G, Zhao Y X, Xu L P, et al. Preparation of zirconia aerogel by heating of alcohol-aqueous salt solution[J]. Journal of Non-Crystalline Solids,2003,330:274-277

[11] Idakiev V, Tabakova T, Naydenov A, et al. Gold catalysts supported on mesoporous zirconia for low-temperature water-gas shift reaction[J]. Catalysis Today,2007,128:223-229

[12] Liu S G, Huang S Y, Guan L X, et al. Preparation of a novel mesoporous solid base Na-ZrO₂ with ultra high thermal stability[J]. Microporous and Mesoporous Materials,2007,102:304-309

[13] Kuo C W, Lee Y H, Hung I M, et al. Crystallization kinetics and growth mechanism of 8 mol% yttria-stabilized zirconia (8YSZ) nano-powders prepared by a sol-gel process[J]. Journal of Alloys and Compounds,2008,453:470-475

[14] Hung I M, Hung D T, Fung K Z, et al. Effect of calcination temperature on morphology of mesoporous YSZ[J]. Journal of the European Ceramic Society,2006,26:2627-2632

[15] Melezhyk O V, Prudius S V, Brei V V. Sol-gel polymer-template synthesis of mesoporous WO₃/ZrO₂. Microporous and Mesoporous Materials[J],2001,49:39-44

[16] Michael V. 陶瓷的结构与性能[M]. 材料科学与技术,北京:科学出版社,1998

[17] Yoldas B E. Alumina sol preparation from alkoxides[J]. Ceramic Bulletin,1975,54(3):289-290

[18] Yoldas B E. A transparent porous alumina[J]. Ceramic Bulletin,1975,54(3):286-288

[19] Poco J F, Hrubesh L W. Method to produce alumina aerogels having porosities greater than 80 percent[P]. U. S. Patent, No. 6,620,458

[20] 徐子颀,甘礼华,庞颖聪,等. 常压干燥法制备 Al₂O₃ 块状气凝胶[J]. 物理化学学报,2005,21(2):221-224

[21] 高庆福,张长瑞,冯坚,等. 氧化铝气凝胶复合材料的制备与隔热性能[J]. 国防科技大学学报,2008,30(4):39-

[22] Levin I, Brandon D. Metastable alumina polymorphs: crystal structures and transition sequences[J]. Journal of American Ceramic Society,1998,81(8):1995-2012

[23] Ahlstrom-Silversand A F, Odenbrand C U I. Combustion of methane over a Pd-Al₂O₃/SiO₂ catalyst, catalyst activity and stability[J]. Applied Catalysis A,1997,153:157-175

[24] 龚茂初,文梅,章洁,等. 高温高表面氧化铝新材料的制备化学研究——La、Ba 共添加对氧化铝热稳定性的影响[J]. 无机化学学报,2001,17(1):50-54

[25] Chen X Y, Liu Y, Niu G X, et al. High temperature thermal stabilization of alumina modified by lanthanum species[J]. Applied Catalysis A: General, 2001,205:159-172

[26] 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,2001,291:187-198

[27] 岳宝华,周仁贤,郑小明. 制备条件对 SiO₂ 改性氧化铝材料耐热性能的影响[J]. 无机化学学报,2007,123(3):533-536

[28] 赵慧忠,雷中兴,汪厚植,等. Al₂O₃-SiO₂ 纳米复合粉体材料的超临界制备及其性能[J]. 耐火材料,2003,37(2):69-74

[29] 俞建长,徐卫军,胡胜伟,等. Al₂O₃-SiO₂ 复合膜的制备与结构表征[J]. 无机材料学报,2005,20(5):1250-1255

[30] 武纬. Al₂O₃-SiO₂ 气凝胶及其隔热复合材料的制备与性能研究[D]. 长沙:国防科技大学,2008

[31] Ersoy B, Gunay V. Effects of La₂O₃ addition on the thermal stability of g-Al₂O₃ gels[J]. Ceramics International,2004,30:163-170

[32] 刘勇,王敬先,扬竹仙,等. 钽对氧化铝的高温热稳定作用[J]. 物理化学学报,2000,16(5):533-537

[33] 刘勇,陈晓银,牛国兴,等. 铈改性对 γ-Al₂O₃ 的高温热稳定作用[J]. 催化学报,2000,2(21):121-124

[34] 许峥,张鏊,张继炎,等. NiO-La₂O₃-Al₂O₃ 气凝胶催化剂的制备[J]. 应用化学,17(4):366-370

[35] Ming-Ta S H, Timothy S C. Light-weight black ceramic insulation[P]. U. S. Patent. No. 6,620,749

[36] Parmentier J, Soraru G D, Babonneau F. Influence of the microstructure on the high temperature behaviour of gel-derived SiOC glasses[J]. Journal of the European Ceramic Society,2001,21:817-824

[37] Manuela V, Steffen W, Stefano M, et al. Low dielectric constant porous BN/SiCO made by pyrolysis of filled gels[J]. Journal of the European Ceramic Society,2007,27:2529-2533

[38] Soraru G D, Modena S, Guadagnino E, et al. Chemical durability of silicon oxycarbide glasses[J]. Journal of the American Ceramic Society,2002,85(8):1529-1536

(编辑 任涛)