

热处理对块状氧化铝气凝胶微观结构的影响

周洁洁¹ 陈晓红¹ 胡子君² 孙陈诚² 陈海坤² 宋怀河¹

(1 北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室,北京 100029)

(2 航天材料及工艺研究所先进功能复合材料技术国防科技重点实验室,北京 100076)

摘 要 以 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为前驱体,无水乙醇和去离子水的混合溶液为溶剂,环氧丙烷为凝胶网络诱导剂,通过溶胶-凝胶技术制备得到溶胶,再经超临界干燥制备出块状氧化铝气凝胶。采用 SEM、TEM、XRD、BET 等手段,对氧化铝气凝胶在不同热处理温度下的微观结构进行了对比和分析。结果表明,氧化铝气凝胶的主要成分为多晶勃姆石相,微观结构由许多叶片状纤维堆积形成,经 500 和 1 000℃ 热处理后成块性未受到明显的影响,比表面积各为 429 和 174 m^2/g 。在 20~1 000℃ 内,氧化铝气凝胶发生了由多晶态勃姆石相 $\rightarrow\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\rightarrow\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的相转变。

关键词 块状,氧化铝气凝胶,比表面积,热处理

Effect of Heat Treatment on Microstructure of Monolithic Alumina Aerogels

Zhou Jiejie¹ Chen Xiaohong¹ Hu Zijun² Sun Chencheng² Chen Haikun² Song Huaihe¹

(1 State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

(2 National Key Laboratory of Advanced Functional Composite Materials, Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

Abstract Alumina aerogels were prepared through addition of propylene oxide to aqueous or ethanolic solutions of hydrated aluminum salts $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, followed by drying with supercritical ethanol. Microstructure of alumina aerogels were contrasted and analyzed at different temperature by means of transmission electron microscopy, powder X-ray diffraction and nitrogen adsorption/desorption analysis. The results show that the aerogel microstructures contain highly reticulated networks of boehmite fibers, no significant loss in monolithicity occurred during heat treatment of alumina aerogels at 500℃ and 1 000℃, the surface area is 429 m^2/g and 174 m^2/g . The phase conversion in the range from 20 to 1 000℃ are as follows: boehmite $\rightarrow\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\rightarrow\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Key words Monolithic, Alumina aerogel, Surface area, Heat treatment

0 引言

气凝胶是以气体为分散介质的具有三维网络结构的多孔性凝聚态物质^[1],其比表面积大,并且可在纳米量级的微观尺度上控制材料的结构,从而使其具有许多独特的性能,如密度低、气孔率高、热导率低等。氧化铝气凝胶热导率低[30℃、大气压时热导率仅为 29 $\text{mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$,800℃、大气压时热导率仅为 98 $\text{mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$],在众多气凝胶中,氧化铝气凝胶表

现出更好的耐高温和热稳定性,因此,氧化铝气凝胶在高温催化、高温隔热等领域将具有广泛的应用前景^[2~4]。J. F. Poco 等^[3]以仲丁醇铝为前驱体,通过二步合成法制备稳定溶胶,经超临界干燥制备出多晶态氧化铝块状气凝胶。高庆福等^[5]以仲丁醇铝为前驱体,乙酰乙酸乙酯为催化剂制备氧化铝气凝胶,研究工艺参数对氧化铝溶胶及气凝胶的影响。徐子頔等^[6]通过加入干燥控制剂以及凝胶网络诱导剂改善

收稿日期:2009-09-20

基金项目:先进功能复合材料技术国防科技重点实验室基金资助(9140C5601040802)

作者简介:周洁洁,1984 年出生,硕士研究生,主要从事隔热材料方面的研究

凝胶结构,以常压干燥制备得到氧化铝气凝胶,与超临界干燥相比,性能还有差距。Theodore F. Baumann 等^[7]分别以 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为前驱体,通过溶胶-凝胶技术和超临界干燥制备氧化铝气凝胶,研究无机铝盐前驱体种类对得到的气凝胶结构和性能的影响。

在许多氧化铝气凝胶的应用中都要求其是低密度、耐高温的块体材料。以无机铝盐为前驱体,在溶胶-凝胶过程中,添加环氧丙烷作为凝胶网络诱导剂,加速凝胶化进程以很好的满足这些要求。这不仅避免使用对水、光和热等表现出强烈敏感且有毒的有机金属醇盐来作为前驱体,而且制备成本低可操作性强,得到的产品质量高适合规模化工业化生产。本文以无机铝盐为前驱体,制备出低密度块状氧化铝气凝胶,并对氧化铝气凝胶的结构与性能进行表征。

1 实验

1.1 块状 Al_2O_3 气凝胶的制备

称取一定量的 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,放置在 100 mL 烧杯中,加入一定比例的无水乙醇和去离子水,充分搅拌使铝盐溶解。待形成无色透明溶液后,加入一定比例的环氧丙烷,充分搅拌后,密闭静置形成凝胶,然后加入无水乙醇,使之浸满样品,于室温下老化 2~5 d,再对湿凝胶进行无水乙醇溶剂置换,将经多次置换的湿凝胶放入高压釜,以乙醇为干燥介质进行超临界干燥,得氧化铝气凝胶。

1.2 测试与表征

选取具有规则形状的气凝胶样品,测量其体积和质量,计算出密度;采用 Hitachi S24700 型场发射扫描电子显微镜与 JEM-2010 型透射电子显微镜分析气凝胶的微观形貌;采用 NOVA4200e 型比表面及孔隙度分析仪测试气凝胶的比表面、孔径分布;采用 Rigaku D/max-2400 型 X 射线衍射仪(以 $\text{Cu-K}\alpha$ 为射线源, $\lambda = 1.5406 \times 10^{-10}$ m;管压 40 kV,管流 140 mA,扫描范围 $5^\circ \sim 90^\circ$,步进宽度 0.02° ,步进速率 $5^\circ/\text{min}$)分析气凝胶的晶相结构;采用 NETZSCH STA 449C 型热重-示差扫描量热分析仪研究气凝胶的热稳定性(氩气气氛下升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$)。

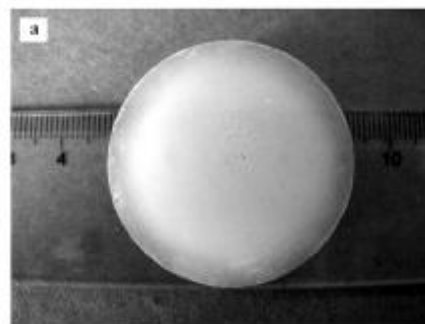
为了考察气凝胶的热稳定性,在炭化炉中对氧化铝气凝胶进行不同温度的热处理,氮气气氛下升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$,保温时间 2 h。

2 结果与讨论

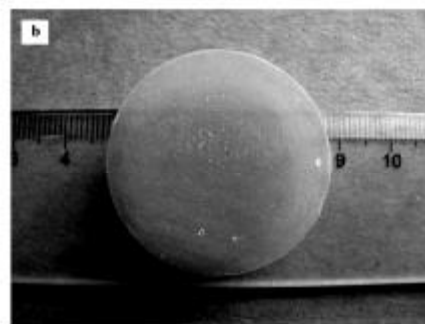
2.1 氧化铝气凝胶结构分析

使用无机盐为前驱体,以上述方法制备得到的湿凝胶,超临界干燥后,得到具有很好成块性、轻质、无

裂纹的氧化铝气凝胶样品,如图 1(a)所示。经测试其密度为 $65 \text{ mg}/\text{cm}^3$,孔隙率可达 97.8%。比表面积为 $356 \text{ m}^2/\text{g}$ 。室温下为多晶勃姆石相结构。



(a) 常温

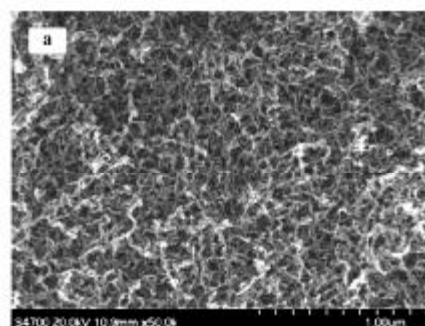


(b) 800°C 热处理

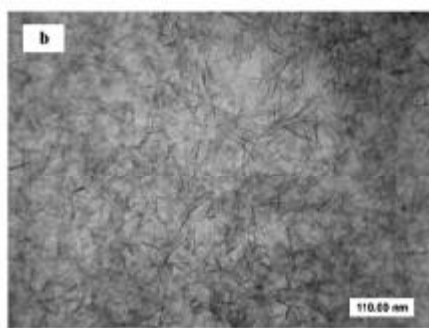
图 1 块状氧化铝气凝胶常温和 800°C 热处理后样品照片

Fig. 1 Photographs of monolithic alumina aerogel at room temperature and 800°C

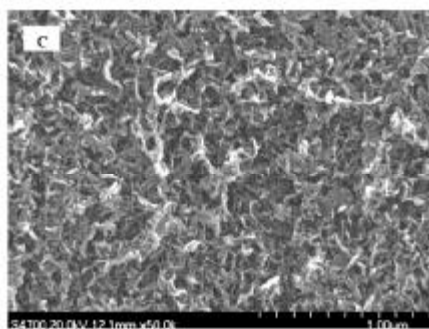
图 2 为氧化铝气凝胶样品热处理前后的照片。从图 2(a)可以看出,氧化铝气凝胶具有明显的空间网络结构,构成网络结构的颗粒非常小,颗粒之间存在很多空隙,具有很高的孔隙率。从图 2(b)可以看出,构成气凝胶组织结构的颗粒呈片叶状,长度为 $10 \sim 100 \text{ nm}$,宽度为 $2 \sim 10 \text{ nm}$,这些片叶状颗粒随即堆积形成三维空间网络结构。这与由无定形球形颗粒堆积而形成的孔洞结构有很大的差别。正是由于这种结构的存在提高了氧化铝气凝胶的强度,使得气凝胶易形成块体而不出现裂纹。



(a) 热处理前 SEM 照片



(b) 热处理前 TEM 照片



(c) 800°C 热处理后 SEM 照片

图 2 氧化铝气凝胶样品的照片

Fig. 2 Photographs of alumina aerogel

before and after treatment

2.2 氧化铝气凝胶热处理结果分析

为了考察温度对氧化铝气凝胶的影响,在不同温度下对氧化铝气凝胶进行热处理。由图 1(b)可知:800°C 热处理对气凝胶成块性没有影响,不开裂,无裂纹出现,体积收缩较小。图 2 可以发现,热处理后材料颗粒变大,孔隙缩小了,不过仍有较为完整的多孔网络结构,没有出现网络结构塌陷或颗粒团聚现象。

表 1 展示了温度对制备的氧化铝气凝胶各种性能的影响。

表 1 温度对气凝胶各种性能的影响
Tab. 1 Effect of temperature on properties of alumina aerogels

热处理温度 /°C	比表面积 /m ² ·g ⁻¹	孔隙率 /%	密度 /mg·cm ⁻³
未热处理	356	97.8	65
500	429	97.8	66
800	390	97.6	72
1000	174	96.8	93

BET 测试数据表明,在 800°C 以下对气凝胶进行热处理反而可以提高其比表面积。经 500°C 热处理后比表面积从原来的 356 m²/g 增加到了 429 m²/g。

这可能是因为热处理过程中,未被水解和反应不完全的小分子等物质得到了进一步的反应,使纳米孔的内表面会变得比较平滑,从而使比表面积发生了变化。结果表明,较低温度进行热处理可以较好的改善气凝胶的性能。

图 3 为氧化铝气凝胶在不同温度热处理后的 XRD 谱图。可知,超临界干燥后氧化铝气凝胶为多晶勃姆石相(AlOOH),500°C 热处理后样品发生脱水反应,其结构由勃姆石相转变为无定型态。500°C 热处理后出现向 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 转变的迹象,此时晶型很不完整,峰宽而弥散,仍处于无定型状态。

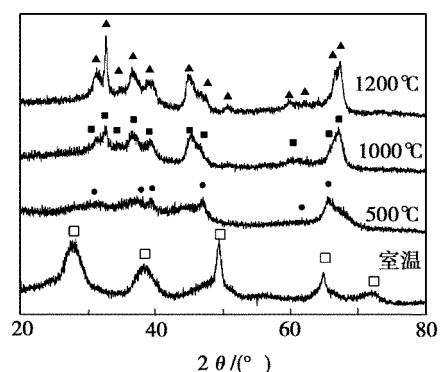


图 3 氧化铝气凝胶不同温度下的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD pattern of alumina aerogel at different temperature

□—boehmite; ●— $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$;
■— $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$; ▲— $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

图 4 是 Al_2O_3 气凝胶的 DSC—TG 曲线图。

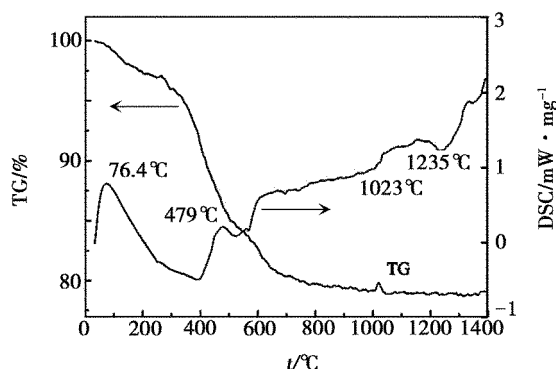


图 4 Al_2O_3 气凝胶 TG—DSC 曲线图

Fig. 4 TG—DSC curves of alumina aerogel monoliths

从 DSC 曲线可见,在 76°C 左右有一个吸热峰,这主要是因为试样表面脱去物理吸附的水;在 479~498°C 有一个吸热峰,对应于水合 Al_2O_3 中结构水的脱除,其反应式为: $2\text{AlOOH} = \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \uparrow$ 。由于 H_2O 的排出,形成吸热反应且导致失重。从 TG 曲线可见,曲线持续失重至近 700°C,随后质量基本保持不变。说明此温度下 AlOOH 已完全转化为 γ

—Al₂O₃。样品在 1 000、1 200℃ 热处理后分别转变为 δ-Al₂O₃、θ-Al₂O₃，此时，比表面积伴随着相转变的发生而变小。氧化铝气凝胶经 1 000 和 1 200℃ 热处理后比表面积分别为 174、133 m²/g，与氧化硅气凝胶相比，氧化铝气凝胶表现出更好的高温耐热性能。

3 结论

(1)以无机铝盐 AlCl₃·6H₂O 为前驱体，水和乙醇为溶剂，添加环氧丙烷作为凝胶网络诱导剂，经溶胶—凝胶过程制备氧化铝气凝胶，此制备方法工艺简单，制备成本低可操作性强。

(2)经超临界干燥后可制备得到乳白色、半透明、轻质、块状氧化铝气凝胶。其密度可低至 65 g/cm³，比表面积可达 356 m²/g，经过 500℃ 的热处理可进一步提高其比表面积到 429 m²/g。

(3)氧化铝气凝胶为多晶勃姆石相，由许多片叶状结构组成，经 1 000℃ 热处理后，气凝胶成块性和多孔结构没有发生明显变化，比表面积为 174 m²/g，具有较好的高温热稳定性。

(编辑 任涛)

(上接第 50 页)

4 结论

通过对 SW-280A/环氧树脂预浸料、FM 73M 胶膜和 Nomex 纸蜂窝组成的中温材料体系层压板及蜂窝夹层结构试样多次固化后的力学性能及电性能研究表明，经一次、二次、三次、四次及五次固化后，层压板的拉伸强度/模量、压缩强度/模量、弯曲强度/模量、层间剪切强度，蜂窝夹层结构的滚筒剥离强度，蒙皮材料的介电性能等各项性能变化幅度不大，无明显的下降趋势，表明多次固化未对该中温材料体系的力学及电性能造成影响。因此，该材料体系天线罩的制造可以采用分步固化工艺，虽然多次固化是对材料进行了多次加温、加压的过程，但分步固化工艺对天线罩的力学和电性能不会产生影响。因此对双曲率

参考文献

- 1 Gesscr H D, Goswami P C. Aerogels and related porous materials. *Chemical Reviews*, 1989; 89: 765~788
- 2 Himmel B, Gerber T H, Burger H et al. Structural characterization of SiO₂-Al₂O₃ aerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1995; 186: 149~158
- 3 Poco J F, Satcher Jr J H, Hrubesh L W. Synthesis of high porosity, monolithic alumina aerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2001; 285: 57~63
- 4 武志刚, 赵永祥, 许临萍等. 气凝胶制备进展及其在催化方面的应用. *化学研究与应用*, 2003; 15(1): 17~20
- 5 高庆福, 张长瑞, 冯坚等. 低密度、块状氧化铝气凝胶制备. *无机化学学报*, 2008; 24(9): 1456~1460
- 6 徐子颀, 甘礼华, 庞颖聪等. 常压干燥法制备 Al₂O₃ 块状气凝胶. *物理化学学报*, 2005; 21(2): 221~224
- 7 Baumann F T, Gash E A, Chinn C S et al. Synthesis of high-surface-area alumina aerogels without the use of alkoxide precursors. *Chemistry of Materials*, 2005; 17: 395~401

(编辑 任涛)

且剖面结构复杂的天线罩即可采用分步固化工艺，能在每一次固化后进行检验，一旦有问题可及时修补或更换，技术风险较小。

参考文献

- 1 洪旭辉. 透波性能优良的结构材料. 见: 对空情报雷达低副瓣天线罩研讨会论文集, 1999: 149
- 2 轩立新等. 机载雷达罩技术发展展望. *复合材料—成本、环境与产业化*. 北京: 航空工业出版社, 2004: 1227
- 3 刘东勋等. 中温固化通用型环氧树脂基体 3234 工艺性的研究. *复合材料—成本、环境与产业化*. 北京: 航空工业出版社, 2004: 440

(编辑 李洪泉)