

三氧化二铝气凝胶的改性研究进展

雷 欣¹ 车淳山^{1*} 孔 纲¹ 赖德林²

(1.华南理工大学材料科学与工程学院,广州 510641;2.华南理工大学化学与化工学院,广州 510641)

摘 要 三氧化二铝(Al_2O_3)气凝胶广泛用于高温、隔热和催化领域,但随温度的上升, Al_2O_3 气凝胶会有一系列的相转变,导致孔洞结构大幅度坍塌,限制其使用范围。综述了 Al_2O_3 气凝胶的高温性能和力学性能的改性方法,展望了 Al_2O_3 气凝胶未来的发展。

关键词 三氧化二铝气凝胶,改性增强,高温性能,力学性能

中图分类号 TQ427.26

文献标识码 A

文章编号:1006-3536(2021)05-0241-04

DOI:10.19817/j.cnki.issn 1006-3536.2021.05.054

Advance on modification of Al_2O_3 aerogel

Lei Xin¹ Che Chunshan¹ Kong Gang¹ Lai Delin²

(1.School of Material Science and Engineering,South China University of Technology,Guangzhou 510641;2.School of Chemistry and Chemical Engineering,South China University of Technology,Guangzhou 510641)

Abstract Al_2O_3 aerogel can be used in heat insulation and catalyst. With the increase of the temperature, a series of phase transitions will occur of Al_2O_3 aerogel, which leads to massive collapse of the pore structure and limits the use range. The modification methods of high temperature performance and mechanical performance of Al_2O_3 aerogel were reviewed. The development of Al_2O_3 aerogel was also prospected.

Key words Al_2O_3 aerogel, modified reinforcement, high temperature performance, mechanical performance

气凝胶质轻、密度小、比表面积大,被誉为“固态烟”^[1], Al_2O_3 气凝胶作为常见的气凝胶之一,广泛应用于各领域中。Yoldas^[2]将金属铝有机化合物作为铝源,经水解、自缩合处理后制备了第一块 Al_2O_3 气凝胶。之后,研究者们开始深入探讨,完善 Al_2O_3 气凝胶的机理及应用。 Al_2O_3 气凝胶的制备工艺为:第一步为前驱体的溶解,再加入诱导剂、网络调节剂制备 Al_2O_3 醇凝胶^[3-5];第二步为 Al_2O_3 醇凝胶的改性增强,包括溶剂置换、老化和改性等;第三步则是通过超临界干燥、常压干燥和冷冻干燥等其中的一种方式将湿凝胶内部的液态物质替换为气态^[6-8],从而制得 Al_2O_3 气凝胶。

研究表明, Al_2O_3 湿凝胶在干燥过程中易碎,难以形成规则的形状,且成型工艺较复杂^[4,9]。此外,随着温度的升高, Al_2O_3 气凝胶会发生 $\text{AlOOH} \rightarrow \epsilon\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \theta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

的相转变^[10];当温度高于 1000°C , Al_2O_3 气凝胶孔洞结构将大幅度坍塌,其优异性能丧失。因此需要加入第二相、第三相物质,对 Al_2O_3 气凝胶改性增强,扩大使用范围,这备受研究者们关注。

1 改性增强 Al_2O_3 气凝胶

1.1 纤维素增强 Al_2O_3 气凝胶

因氢键的存在,纤维素分子链相互作用力强,尤其是分子内氢键,使纤维素的刚性极大的增加。在一定的条件下,纤维素可与水发生物理反应,发生溶解、自生长,使复合的纤维素 Al_2O_3 气凝胶强度和刚性增强。采用纤维素改性 Al_2O_3 气凝胶,能在一定程度上提高 Al_2O_3 气凝胶的力学强度。孙晶晶等^[11]以陶瓷纤维素改性制备出 Al_2O_3 气凝胶复合材料,在 1400°C 处理 30min,材料的线收缩率仅为 2%。气凝胶从纤维孔隙的填充到附着在纤维表面,

收稿日期:2020-01-08;修回日期:2021-02-20

作者简介:雷欣(1996-),女,硕士研究生,主要研究方向为氧化铝气凝胶及其复合材料,E-mail:lx20186930@163.com。

通讯作者:车淳山,副研究员,主要研究方向为金属材料表面物理与化学、表面纳米技术,E-mail:wycs1975@163.com。

这对纤维骨架没有明显影响。Zu 等^[12]掺杂不同量的再生纤维素合成了纤维增强 Al_2O_3 气凝胶,制备的复合 Al_2O_3 气凝胶透明性好、力学性能佳。在纤维素的添加量为 0.01mol 时,复合气凝胶的杨氏模量达 33.9MPa。Li 等^[13]以仲丁醇铝为铝源,水溶性羟乙基纤维素为增强相制备了复合 Al_2O_3 /纤维素气凝胶。合成的复合气凝胶的横截面形态为有序的蜂窝状结构,热处理温度为 1200℃ 时,气凝胶仍能保持完整形态;在压应力的作用下, Al_2O_3 /纤维素气凝胶有一定的柔性,可以实现部分弹性恢复。Simón-Herrero 等^[14]以仲丁醇铝(ASB)为铝源,以羟基乙基纤维素(HEC)为增强剂,先经过硝酸催化形成溶胶,然后添加 HEC,升温形成湿凝胶,最后经过冷冻干燥法制备了复合 Al_2O_3 气凝胶。冷冻干燥避免了弯曲液面的形成,及干燥过程中骨架坍塌。HEC 填满了 Al_2O_3 溶胶的网络毛孔,互相交联结构紧凑,形成了稳定气凝胶的结构。

1.2 纤维增强 Al_2O_3 气凝胶

纤维存在形式多样,其杨氏模量大、强度高、导热系数低。纤维增强的 Al_2O_3 气凝胶表面活性较高,易形成完整块状的复合 Al_2O_3 气凝胶。在纤维的作用下,可使 Al_2O_3 复合气凝胶内部裂纹的扩展被阻断,或者裂纹在纤维的作用下改变其扩展的方向。Shi 等^[15]研究了纤维增强 Al_2O_3 气凝胶的室温蠕变及高温蠕变现象。研究表明,在低于 300℃ 时,材料在低应力水平(0.05MPa)下没有明显的蠕变现象,但在高应力水平(0.2MPa)下,材料出现了时效蠕变变形。Liu 等^[16]通过溶胶-凝胶法和冷冻干燥法制备了一种超轻、隔热、耐高温的莫来石基纳米纤维气凝胶。纤维的重叠形成了气凝胶的微孔,降低了纤维改性增强的气凝胶密度(34.64~48.89mg/cm³)和导热系数[0.03274~0.04317 W/(m·K)]。温度较高时,莫来石中的硅用作高温短纤维的粘结剂,使用温度高达 1400℃,远远高于传统 Al_2O_3 气凝胶的使用温度。Wang 等^[17]以 TiO_2 为遮光剂,纤维毡为增强层,琼脂和硅为冷冻干燥的连接剂制备了性能优异的 Al_2O_3 基复合气凝胶。 TiO_2 为遮光剂,在高温下可阻挡红外辐射,减少了基体的红外辐射,降低了复合气凝胶的导热系数。 TiO_2 加入质量为 10% 时,弹性模量高达 3.58MPa。

1.3 碳增强 Al_2O_3 气凝胶

碳具有良好的电化学稳定性和高机械强度,与 Al_2O_3 气凝胶复合后可生成碳的互穿网络结构以及

柱状的复合结构,能够大幅增强复合气凝胶的催化效果、吸附能力以及力学性能^[18]。Wu 等^[19]制备了高抗压强度、低导热系数、孔隙结构均一的复合碳/ Al_2O_3 气凝胶。当间苯二酚:九水硝酸铝的摩尔比为 1 时,合成的复合 C/ Al_2O_3 气凝胶杨氏模量可达 90MPa,导热系数可低至 0.025W/(m·K)。加入碳后,延迟了从 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 到 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的相转变温度,避免了高温条件下气凝胶优异性能的下降。Shen 等^[20]以六水氯化铝为铝源、间苯二酚和呋喃甲醛为碳源、碳酸钠为催化剂制备了介孔碳/ Al_2O_3 复合凝胶(C/ Al_2O_3),其气凝胶的比表面积高达 831m²/g,抗压强度高达 9.1MPa,杨氏模量高达 476.71MPa。Zhong 等^[21]制备了间苯二酚-甲醛/ Al_2O_3 气凝胶。合成的复合 Al_2O_3 气凝胶密度小(0.077~0.112 g/cm³)、线性收缩率小(1.55~2.76%)、导热系数低[0.024~0.028W/(m·K)]、比表面积高(453.26~722.75m²/g)。特别的,当 $n(\text{RF})/n(\text{Al})=1$,复合气凝胶的网络结构最好,抗压强度高达 1.83MPa,杨氏模量高达 122.57MPa。

1.4 硅增强 Al_2O_3 气凝胶

研究者们通过掺杂硅来改性增强 Al_2O_3 气凝胶,硅的加入可以抑制 Al_2O_3 的晶型转变,形成的一 Al—O—Si—O—Si—O—Al—链也增强了骨架^[22-23]。Zhang 等^[24]使用三甲基氯硅烷进行表面改性,取代原有凝胶表面的羟基,使制备的 Al_2O_3 - SiO_2 气凝胶的比表面积高达 821m²/g。当 Al/Si 摩尔比为 0.1,在 1100℃ 加热 2h,比表面积高达 103.5m²/g,总孔隙体积为 0.25cm³/g,该研究使用便宜的原料和简单的干燥工艺即可生产热稳定性高的气凝胶,有利于工业生产。Ye 等^[25]为了解决 Al_2O_3 气凝胶易碎的问题,制备了一种耐热、强度高的 Al_2O_3 - SiO_2 气凝胶。在煅烧过程中, SiOC 中的碳与 O_2 发生氧化,起到孔隙形成剂的作用。高温热解过程中相邻的颗粒在颈部进行了交联,使复合气凝胶具有更好的机械强度,抗压强度可达 2.17MPa。外界温度为 1000℃ 时,复合 Al_2O_3 - SiO_2 气凝胶线性收缩为 6.93%,比表面积为 183m²/g;外界温度为 1200℃ 时,复合 Al_2O_3 - SiO_2 气凝胶线性收缩为 18.90%,比表面积为 22m²/g。Zou 等^[26]采用丙酮-苯胺原位成水法合成了高热稳定性的铝基气凝胶。在 1200℃ 热处理 2h 后,气凝胶几乎无线性收缩,比表面积仍高达 154m²/g,复合气凝胶在 800℃、1000℃ 和 1200℃ 时的导热系数分别为 0.065W/(m·K)、0.086W/(m·K)和 0.118W/(m·K)。

1.5 其他改性原料

除了纤维素、纤维、C 和 Si 等材料改性可以增强 Al_2O_3 气凝胶,使其高温性能和力学性能有所提升,其他物质的改性也可起到相同的作用。Zhang 等^[27]以 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 前体为铝源、聚乙烯醇为模板制备了 Al_2O_3 气凝胶,聚乙烯醇对 Al^{3+} 离子具有很高的分散能力,提供成核位点并抑制湿凝胶的生长,使形成的湿凝胶没有沉淀和裂纹,干燥后 Al_2O_3 气凝胶机械强度高。Ren 等^[28]以凹凸棒石(ATP)为增强剂制备了 Al_2O_3 气凝胶。 Al_2O_3 颗粒牢牢附着在凹凸棒 ATP 的表面,凹凸棒状晶在复合气凝胶结构中起骨架支撑作用。当 ATP 加入量为 10% 时,抗压强度为 40.99MPa;当 ATP 加入量为 26% 时,抗压强度为 75.44MPa。该复合 Al_2O_3 气凝胶在常压下可直接干燥,无需耗费大量时间和成本,即可实现工业化生产。Hong 等^[29]以甲酰胺(FA)和聚乙二醇 600 为对照剂制备了 $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合气凝胶, ZrO_2 抑制了 Al_2O_3 的晶型转变,复合气凝胶捕获碰撞的空气分子,阻挡气体的传热,使复合气凝胶的耐高温性能和力学强度都有较大的提升。当温度为 1200℃ 时,复合气凝胶仅收缩 9.7%,弹性模量为 3.47MPa;600℃ 和 1200℃ 的导热系数分别为 0.027W/(m·K)和 0.032W/(m·K)。Le Van Mao 等^[30]以六水硝酸钇(Ⅲ)为高温增强剂,制备了钇掺杂的 Al_2O_3 气凝胶。研究结果表明,钇元素可有效地延缓气凝胶在高温下的烧结,显著地延迟晶格重新排列成新相的时间,提高高温性能。

2 结语与展望

目前,研究者主要复合纤维素、纤维、C 和 Si 等第二相、第三相组分来制备复合 Al_2O_3 气凝胶,以此最大程度上保留其规则形状,增强凝胶的各方面性能进而扩大其使用范围。然而复合凝胶的实际应用还存在很多的不足,同时随着科学的发展, Al_2O_3 气凝胶的制备机理、工艺、改性和应用范围等都会有着更高的要求,因此未来可从如下几个方面进行探讨。

(1)制备过程中使用低表面张力的溶剂,改进老化工艺,加入网络结构调节剂,可使 Al_2O_3 湿凝胶在干燥中避免骨架被破坏,提升力学性能和高温性能。

(2)新型 Al_2O_3 气凝胶的开发,如石墨烯改性 Al_2O_3 气凝胶、碳纳米管改性 Al_2O_3 气凝胶、高分子聚合物改性 Al_2O_3 气凝胶等。

(3)简化 Al_2O_3 气凝胶改性增强的合成工艺和减小设备成本,真正工业化、产业化。

参考文献

- [1] Hrubesh L W. Aerogels: the world's lightest solids[J]. Chemistry and Industry, 1990(24): 824-827.
- [2] Yoldas B E. Hydrolysis of aluminium alkoxides and bayerite conversion[J]. Journal of Applied Chemistry, 1973, 23: 803-809.
- [3] Aravind P R, Shajesh P, Smitha S, et al. Nonsupercritically dried silica-alumina aerogels-effect of gelation pH[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2008, 91(4): 1326-1328.
- [4] Baumann T F, Gash A E, Chinn S C, et al. Synthesis of high-surface-area alumina aerogels without the use of Al koxide precursors[J]. Chemistry of Materials, 2005, 17: 395-401.
- [5] Mizushima Y, Hori M. Properties of alumina aerogels prepared under different conditions[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1994, 167(1): 1-8.
- [6] Kirkbir F, Murata H, Meyers D, et al. Drying of aerogels in different solvents between atmospheric and supercritical pressures[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1998, 225: 14-18.
- [7] Mathieu B, Blacher S, Pirard R, et al. Freeze-dried resorcinol-formaldehyde gels [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1997, 212(2): 250-261.
- [8] Hirashima H, Kojima C, Imai H. Application of alumina aerogels as catalysts[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 1997, 8(1-3): 843-846.
- [9] Poco J F, Satcher J H, Hrubesh L W. Synthesis of high porosity, monolithic alumina aerogels[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2001, 285(1): 57-63.
- [10] Levin I, Brandon D. Metastable alumina polymorphs: crystal structures and transition sequences[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1998, 81(8): 1995-2012.
- [11] 孙晶晶,胡子君,吴文军,等.氧化铝气凝胶复合高温隔热瓦的制备及性能[J].宇航材料工艺, 2017, 47(3): 33-36.
- [12] Zu Guoqing, Shen Jun. Transparent and flame retardant cellulose/aluminum hydroxide nanocomposite aerogels[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2016, 45(1): 522-529.
- [13] Li Mingwei, He Xiaodong. Facile synthesis of strong alumina-cellulose aerogels by a freeze-drying method [J]. Materials Letters, 2015, 152: 9-12.
- [14] Simón-Herrero C, Romero A, Valverde J L, et al. Hydroxyethyl cellulose/alumina-based aerogels as lightweight insulating materials with high mechanical strength[J]. Journal of Materials Science, 2018, 53(2): 1556-1567.
- [15] Shi Duoqi, Wei Jing. Comparative investigation of creep behavior of ceramic fiber-reinforced alumina and silica aerogel[J]. Materials Science & Engineering A, 2014, 609: 125-130.
- [16] Liu R, Dong X, Xie S, et al. Ultralight, thermal insulating, and high-temperature-resistant mullite-based nanofibrous aerogels [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 360: 464-472.

- [17] Zou W B, Wang X, Zu G, et al. Opacifier embedded and fiber reinforced alumina-based aerogel composites for ultra-high temperature thermal insulation[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(1): 644-650.
- [18] Chen K, Bao Z, Du A, et al. Synthesis of resorcinol-formaldehyde/silica composite aerogels and their low-temperature conversion to mesoporous silicon carbide[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2012, 149: 16-24.
- [19] Wu X D, Zhong Y, Kong Y, et al. Preparation and characterization of C/Al₂O₃ composite aerogel with high compressive strength and low thermal conductivity[J]. *Journal of Porous Materials*, 2015, 22: 1235-1243.
- [20] Shen X, Zhong Y, Kong Y, et al. Synthesis of a novel porous material comprising carbon/alumina composite aerogels monoliths with high compressive strength[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2013, 172: 182-189.
- [21] Zhong Ya, Shao Gaofeng, Shen Xiaodong, et al. Robust monolithic polymer (resorcinol-formaldehyde) reinforced alumina aerogel composites with mutually interpenetrating networks[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(4): 22942-22949.
- [22] Ji X, Zhou Q, Zhang M, et al. Synthesis of an alumina enriched Al₂O₃-SiO₂ aerogel: reinforcement and ambient pressure drying[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2017, 471: 160-168.
- [23] Ji Xiaofei, Zhou Qian, Qiu Guibo, et al. Preparation of monolithic silica-based aerogels with high thermal stability by ambient pressure drying[J]. *Ceramics International*, 2018, 44(11): 11923-11931.
- [24] Zhang M, Guo M, Ji X F, et al. Preparation of monolithic silica-based aerogels with high thermal stability by ambient pressure drying[J]. *Ceramics International*, 2018, 44: 11923-11931.
- [25] Ma J, Ye F, Liu Q, et al. Heat-resistant, strong alumina-modified silica aerogel fabricated by impregnating silicon oxycarbide aerogel with boehmite sol[J]. *Materials & Design*, 2017, 131: 226-231.
- [26] Zou Wenbing, Wang Xiaodong, Zu Guoqing, et al. Highly thermally stable alumina-based aerogels modified by partially hydrolyzed aluminum tri-sec-butoxide[J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2017, 84(3): 507-514.
- [27] Zhang X, Rui Z, Jin S, et al. Synthesis of alumina aerogels from AlCl₃·6H₂O with an aid of acetoacetic-grafted polyvinyl alcohol[J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2018, 87(2): 486-495.
- [28] Ren L, Cao F, Li X. Synthesis of high strength monolithic alumina aerogels at ambient pressure[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(23): 18025-18028.
- [29] Hong Zhanglian, Wang Xiaoqing, Shi Zhenyu, et al. One-step synthesis of monolithic micronano yttria stabilized ZrO₂-Al₂O₃ composite aerogel[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2018, 256(15): 26-32.
- [30] Al-Yassir N, Le Van Mao R. Thermal stability of alumina aerogel doped with yttrium oxide, used as a catalyst support for the thermocatalytic cracking (TCC) process: an investigation of its textural and structural properties[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2007, 317(2): 275-283.

(上接第 240 页)

参考文献

- [1] 谢朋, 张忠国, 孙涛, 等. 正渗透过程中汲取质反向渗透研究进展[J]. *化工进展*, 2015, 34(10): 3540-3550.
- [2] 肖芹芹, 徐世昌, 王越, 等. 正渗透膜污染影响因素的研究与分析[J]. *化工进展*, 2018, 37(1): 356-367.
- [3] Jin J Y, Guan Y X, Yao S J. Effect of the SA content of a novel thermo-sensitive P(NIPAM-co-SA) copolymer on denatured lysozyme refolding in vitro[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, 121: 2597-2605.
- [4] Demirel G B, Caykara T, Demiray M, et al. Effect of pore-forming agent type on swelling properties of macroporous poly(*N*-[3-(dimethylaminopropyl)]-methacrylamide-co-acrylamide) hydrogels[J]. *Journal of Macromolecular Science Part A*, 2008, 46: 58-64.
- [5] 董安. 双网络水凝胶的制备与分子模拟[D]. 北京: 北京化工大学, 2015.
- [6] Filipcsei G, Sumaru K, Takagi T, et al. Swelling degree and shape change of photo- and thermo-response of spirobenzopyran-functionalized porous pNIPAAm hydrogels[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2014, 189: 63-67.
- [7] 马磊, 董炎炎, 陈世文. 细菌纤维素/聚乙烯醇/聚丙烯酰胺复合水凝胶的性能表征[J]. *中国组织工程研究*, 2017, 21(30): 4867-4872.
- [8] 张鹏, 杨子腾, 王文哲, 等. 水溶性聚轮烷交联剂的制备及其在水凝胶颗粒型调驱剂中的潜在应用[J]. *油田化学*, 2019, 36(1): 107-111.
- [9] Jiang Fatang, Li Wanfen, Zhan Xiaohui, et al. Preparation and characterization of Konjac superabsorbent polymer[J]. *Journal of Wuhan University of Technology (Materials Science)*, 2006, 21(4): 87-91.
- [10] 林海豹, 刘遵峰. 双重交联 VSNPs-PAA 纳米复合水凝胶的制备及其溶胀性能的研究[J]. *离子交换与吸附*, 2018, 34(2): 97-104.
- [11] Bel'nikovich N G, Bobrova N V, Elovskii V Y, et al. Effect of initiator on the structure of hydrogels of cross-linked polyacrylic acid[J]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2011, 84: 2106-2113.
- [12] Jiang S, Sudol E D, El-Aasser M S. Kinetics of dispersion polymerization of methyl methacrylate and *n*-butyl acrylate: effect of initiator concentration[J]. *Macromolecules*, 2007, 40: 4910-4916.
- [13] 田彩云, 王纯利, 赵晨曦, 等. 正渗透膜分离工艺中 4 种无机驱动液性能比较分析[J]. *新疆农业大学学报*, 2016, 39(4): 338-344.