

低密度、块状氧化铝气凝胶制备

高庆福 张长瑞* 冯 坚 武 伟 冯军宗 姜勇刚

(CFC 国防科技重点实验室, 国防科技大学航天与材料工程学院, 长沙 410073)

摘要: 研究了工艺参数对氧化铝溶胶及气凝胶的影响。结果表明, 稳定的氧化铝溶胶优化制备工艺为: 仲丁醇铝为前驱体, 水解温度 60 ℃, 仲丁醇铝、乙醇、水的物质的量之比为 1:(8~16):1.2; 螯合剂乙酰乙酸乙酯能有效控制仲丁醇铝水解缩聚速率, 提高溶胶的稳定性; 块状氧化铝气凝胶主要成份为多晶勃姆石相, 比表面积为 447 m²·g⁻¹, 其强度和密度随乙醇量的增加而降低, 密度最低为 0.040 g·cm⁻³。氧化铝气凝胶微观结构由许多片叶状颗粒堆积形成, 经 1 200 ℃热处理后仍保持原有的微观形貌, 比表面积为 73 m²·g⁻¹。

关键词: 氧化铝气凝胶; 螯合剂; 勃姆石; 比表面积

中图分类号: O614.3+1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)09-1456-05

Preparation of Low Density, Monolithic Alumina Aerogels

GAO Qing-Fu ZHANG Chang-Rui* FENG Jian WU Wei FENG Jun-Zong JIANG Yong-Gang

(State Key Laboratory of Advanced Ceramic Fibers & Composites, College of Aerospace & Materials Engineering,
National University of Defense Technology, Changsha 410073)

Abstract: The effect of synthesis conditions on alumina sols and aerogels was investigated. The results show that a clear alumina sol is obtained by mixing aluminum tri-*sec*-butoxide(ASB), ethanol and water in a molar ratio of 1:8~16:1.2 and stirring at 60 ℃. The chelating reagent ethyl acetoacetate(Etac), which controls the hydrolysis and condensation of ASB, improves the stability of alumina sol. The monolithic alumina aerogel with well strength is composed of poly-crystallized boehmite, and the specific surface area is 447 m²·g⁻¹. The strength and density of aerogels decrease with the increase of ethanol solvent, and the lowest density is 0.040 g·cm⁻³. The microstructure of alumina aerogel consists of randomly connected leaf-like particles. During calcination at 1 200 ℃, the aerogel still keeps the same porous textures and the surface area is 73 m²·g⁻¹.

Key words: alumina aerogel; chelating reagent; boehmite; surface area

氧化铝气凝胶具有密度低、比表面积大以及耐高温等优良特性, 可用于高温隔热、催化等领域^[1~3]。目前对氧化铝气凝胶制备方法的研究较多, 对制备工艺的研究较少, 不同制备工艺得到的气凝胶结构和性能有较大差异^[4~6]。例如, 以无机铝盐制备氧化铝气凝胶(通常采用常压干燥), 虽然成本较低, 但制备的干凝胶收缩较为明显, 容易开裂, 且制备周期相对较长, 容易形成粉末^[7~10]。Hao 等^[11,12]通过加入干燥

控制剂以及凝胶网络诱导剂改善了凝胶结构, 得到的气凝胶为无定形结构, 其骨架由球状颗粒组成, 但密度较大, 与超临界干燥相比, 性能还有差距。Janosovits 等^[13~16]以铝醇盐为前驱体, 参照 Yoldas^[17,18]方法采用过量水制备氧化铝溶胶, 待水被蒸发或被有机溶剂分解后才能凝胶, 经干燥后易成为非晶态气凝胶粉末。Poco 等^[19]以仲丁醇铝为前驱体, 采用少量水制备稳定溶胶, 经超临界干燥制备出多晶态氧

收稿日期: 2008-04-14。收修改稿日期: 2008-06-15。

国防科技重点实验室基金(No.9140C8203050604)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: crzhang@nudt.edu.cn

第一作者: 高庆福, 男, 27 岁, 博士研究生; 研究方向: 纳米材料。

化铝气凝胶块体。

应用于高温隔热领域的溶胶,希望能够与纤维复合制备成气凝胶隔热复合材料,因此要求氧化铝溶胶具有较好的稳定性,同时还要求气凝胶具有低密度、耐高温以及良好的成块性。本工作以氧化铝气凝胶在航天航空高温隔热条件下的应用为背景,以铝醇盐为前驱体制备块状氧化铝气凝胶,对氧化铝溶胶制备工艺参数进行研究,提出制备稳定澄清的氧化铝溶胶的优化工艺,并对氧化铝气凝胶结构和性能进行表征。

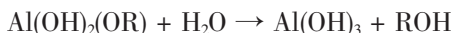
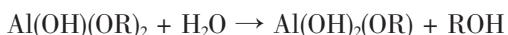
1 实验部分

1.1 氧化铝溶胶制备

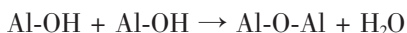
采用两步法制备氧化铝溶胶,首先将铝醇盐、乙醇、低于化学计量比的去离子水以及螯合剂乙酸乙酯(ethyl acetoacetate, Etac)按物质的量比 $n_{\text{Al(OR)}_3} : n_{\text{EtOH}} : n_{\text{H}_2\text{O}} : n_{\text{Etac}} = 1 : (4 \sim 16) : (1.2 \sim 2) : (0 \sim 0.25)$ 混合于乙醇中,在常温或 60 ℃ 下搅拌 10~60 min,该溶胶记为 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Sol1}$,待溶胶冷却至室温后,按物质的量比为 $n_{\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Sol1}} : n_{\text{Acac}} : n_{\text{MeOH}} : n_{\text{H}_2\text{O}} = 1 : 0.25 : 5 : 0.15$ 加入冰醋酸、甲醇和少量水混合液,得到最终氧化铝溶胶。实验采用的铝醇盐为异丙醇铝(aluminum iso-propoxide, AIP, 医药级,浙江超微细化工有限公司)和仲丁醇铝(aluminum tri-sec-butoxide, ASB, 医药级,浙江超微细化工有限公司)。

具体反应如下所示:

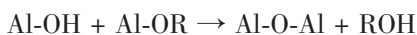
(1) 水解反应 铝醇盐水解形成 Al-OH 结构



(2) 缩聚反应 Al-OH 通过脱醇或脱水缩聚



(Dehydration reaction)



(Dealcoholization reaction)

其中 Al-OR 为铝烷氧基。待氧化铝溶胶凝胶后

倒入少量(使之浸没湿凝胶即可)的乙醇使凝胶老化,骨架更结实,再以乙醇为干燥介质,经超临界干燥得到块状氧化铝气凝胶。

1.2 测试方法

采用 SIEMENS D500 型 X-射线衍射仪($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 0.154\,06\text{ nm}$, 电压:40 kV; 电流:40 mA; 扫描速度: $0.03^\circ \cdot \text{s}^{-1}$, 扫描范围: $10^\circ \sim 80^\circ$) 分析氧化铝溶胶或沉淀物的晶态结构; 用 S4800 场发射扫描电镜观察气凝胶微观形貌,制样时将气凝胶打碎,喷金处理约 15 s; 用 Autosorb-1 型静态体积吸附分析仪测试气凝胶的比表面积; 将气凝胶加工成规则形状计算气凝胶的实际密度。

2 结果与讨论

2.1 工艺参数对氧化铝溶胶性质的影响

氧化铝气凝胶制备过程中,首先是要获得稳定澄清的氧化铝溶胶。其中,铝醇盐前驱体及其水解产物的溶解性是一个重要因素,如果铝醇盐或产物的浓度大于溶剂的溶解度,则易产生沉淀而不能继续发生缩聚反应形成稳定溶胶。同时,制备工艺参数如醇盐种类、溶剂含量、水与铝醇盐的比例以及水解速率和温度等对氧化铝溶胶以及气凝胶的结构和性能均有重要的影响。

表 1 为实验工艺参数对氧化铝溶胶性质的影响。可以看出,采用异丙醇铝(AIP)为前驱体,无论在常温还是在 60 ℃ 条件下水解 1 h,得到的都是含有沉淀的乳白色浑浊液。采用仲丁醇铝(ASB)为前驱体,当水解温度低于 60 ℃ 或水解时间相对较短时,同样得到的是含有沉淀的乳白色浑浊液,而当水解温度为 60 ℃ 下水解约 45 min 后,溶胶则逐渐由乳白色变为澄清透明溶液。通过对异丙醇铝水解沉淀物进行 XRD 分析,如图 1 所示,沉淀物主要为 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,该物质颗粒较大,难溶于乙醇溶剂中,因此难以形成稳定的溶胶。而仲丁醇铝水解产物主要为勃姆石多晶结构(AlO(OH)),水解温度较低时,勃姆石浓度大于乙醇的溶解度而沉淀,当水解温度升高时,溶剂的溶解度增大,因此,能够形成稳定氧

表 1 不同工艺条件对氧化铝溶胶的影响 *

Table 1 Effects of process parameters on the formation of alumina sol

Precursors	Molar ratio	Hydrolysis conditions	Characteristics of sol	Gelation time
AIP/EtOH/H ₂ O	1:16:1.2	25 ℃, 60 min	White cloudy, precipitate	—
AIP/EtOH/H ₂ O	1:32:1.2	60 ℃, 60 min	White cloudy, precipitate	—
ASB/EtOH/H ₂ O	1:16:1.2	25 ℃, 45 min	White cloudy, precipitate	—

续表 1

ASB/EtOH/H ₂ O	1:16:1.2	60 °C, 10 min	white cloudy	—
ASB/EtOH/H ₂ O	1:16:1.2	60 °C, 45 min	transparent clear liquid	1.5 h
ASB/EtOH/H ₂ O	1:12:1.2	60 °C, 45 min	transparent clear liquid	60 min
ASB/EtOH/H ₂ O	1:8:1.2	60 °C, 45 min	transparent clear liquid	40 min
ASB/EtOH/H ₂ O	1:4:1.2	60 °C, 45 min	translucent, a few precipitate	15 min
ASB/EtOH/H ₂ O	1:16:2	60 °C, 45 min	White cloudy, precipitate	—
ASB/EtOH/H ₂ O/Etac	1:16:1.2:0.1	60 °C, 45 min	transparent clear liquid	10 h
ASB/EtOH/H ₂ O/Etac	1:16:1.2:0.25	60 °C, 45 min	transparent clear liquid	2 months

* The second step is the same for all of the alumina sols prepared

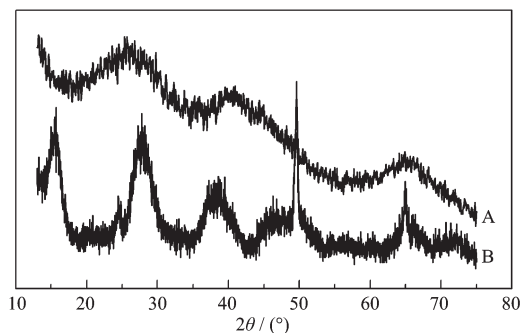


图 1 异丙醇铝(A)及仲丁醇铝(B)60 °C水解产物 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of hydrolyses of AIP (A) and ASB (B) at 60 °C

化铝溶胶。

乙醇溶剂含量对氧化铝溶胶稳定性有较大影响,从表 1 中可以发现,随着乙醇比例的增加,溶胶凝胶时间逐渐延长,这主要是由于乙醇作为溶剂起到了稀释的作用,溶剂含量的增加降低了氧化铝溶胶分子间的碰撞几率,阻碍了各单体发生缩聚反应。另外,当 EtOH/ASB 物质的量的比为 4 时,溶胶开始出现混浊,并有少量沉淀产生,其主要原因是乙醇量较少时,形成的勃姆石浓度超过了乙醇溶剂的最大溶解度,因此有少量不能被溶解,最终以沉淀形式产生。

铝醇盐对水非常敏感,从表 1 中可知,当 H₂O/ASB 物质的量之比为 1.2 时,由于水量少,水解速率较低,仲丁醇铝未完全水解,易形成 Al(OH)_x(OR)_{3-x} (0 < x < 3), Al(OH)_x(OR)_{3-x} 通过铝氧桥合作用(alcoxolation)形成 Al-O-Al 结构,最终形成稳定澄清溶胶。而当 H₂O/ASB 物质的量之比为 2 时,水解速率过快减小了铝氧桥合作用,抑制了 Al-O-Al 链的形成,此时化学平衡更有利于 Al-OH 的产生,形成 Al(OH)₃ 结构,因此不易形成稳定透明溶胶。

前面分析可知,氧化铝溶胶的凝胶时间相对较短,溶胶稳定性较差,因此分析了螯合剂如乙酰乙酸乙酯(Etac)对胶稳定性的影响,结果如表 1 中所示,

螯合剂的加入延长了溶胶的凝胶时间,且随着乙酰乙酸乙酯含量增大,凝胶时间逐渐延长,当 Etac/ASB 为 0.25 时,氧化铝溶胶 2 个月才凝胶,大大提高溶胶的稳定性。其原因是乙酰乙酸乙酯为酮式和烯醇式的平衡混合物(酮式结构为 CH₃COCH₂COOC₂H₅, 烯醇式为 CH₃COH=CHCOOC₂H₅), 其中烯醇式异构体中含有活性羟基,很容易与醇盐反应形成螯合物,其与金属形成螯合物时,本身先由互变异构体作用形成一配位基,反应方程式如图 2 所示。

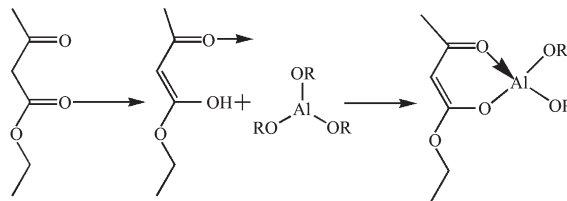


图 2 乙酰乙酸乙酯螯合机理

Fig.2 Ethyl acetoacetate chelating effect

由于乙酰乙酸乙酯取代了铝醇盐中的烷氧基后,与铝原子螯合形成相对稳定的六元环络合物,螯合基团与铝原子配位形成一种屏蔽作用,给水分子的亲核取代造成困难,对水解反应显示出很大的惰性,而且其本身的空间位阻效应又较为显著,因此,极大的延缓了铝醇盐的水解和缩聚速率,阻止沉淀产生,大大提高了氧化铝溶胶的稳定性。但是螯合基团并不能阻止 Al-OH 对金属铝醇盐中 Al-OR 的逐步取代,没有改变氧化铝溶胶中基本网络骨架结构。因此,在最终氧化铝溶胶中难以存在 Al-(Etac)-Al 结构,螯合基团只少量存在于 Al-O-Al 结构的末端^[20,21]。

2.2 工艺参数对氧化铝气凝胶性质影响

表 2 为不同条件对氧化铝气凝胶性能的影响,从表中可知,氧化铝气凝胶多为不透明块状,气凝胶密度和强度均随着乙醇含量的增大而降低,其主要原因是:(1)根据气凝胶的密度计算公式: $\rho = M_{\text{AlOOH}} / (V_{\text{ASB}} + V_{\text{EtOH}} + V_{\text{MeOH}})$,式中, V_{ASB} , V_{EtOH} , V_{MeOH} 分别为溶胶

表2 不同条件对氧化铝气凝胶性能影响

Table 2 Effects of different conditions on the formation of alumina aerogels

Precursors (molar ratio)	Characteristics of aerogels	Strength	Density / ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
1ASB/16EtOH/1.2H ₂ O/0.25Etac	Opaque powder	—	—
1ASB/16EtOH/1.2H ₂ O/0.1Etac	Opaque monolith	low	0.040
1ASB/16EtOH/1.2H ₂ O	Opaque monolith	↓	0.043
1ASB/12EtOH/1.2H ₂ O	Opaque monolith	↓	0.055
1ASB/8EtOH/1.2H ₂ O	Opaque monolith	↓	0.064
1ASB/4EtOH/1.2H ₂ O	Opaque monolith	high	0.077

配置时仲丁醇铝、乙醇、甲醇体积(其他液体体积相对较少,可忽略不计),乙醇量减小时,气凝胶密度增大,气凝胶的孔隙率降低,而多孔材料的强度与孔隙率呈反比关系;(2)从前面分析可知,乙醇含量的较低,有利于仲丁醇铝缩聚,得到的氧化铝气凝胶网络骨架结构更加完整。因此,乙醇量较小时,气凝胶的强度较高,同时其成块性也相对较好。

螯合剂乙酰乙酸乙酯引入虽然提高了溶胶的稳定性,但气凝胶强度相对较低,而螯合剂含量过大时,气凝胶则变为粉末状。其原因是乙酰乙酸乙酯降低溶胶的缩聚程度,气凝胶的骨架强度被减弱,由于超临界干燥条件下溶剂具有超强的溶解性,导致少量较弱的气凝胶骨架被溶解。因此,要得到稳定性和成块性较好的氧化铝气凝胶,需选择合适的螯合剂含量。

2.3 氧化铝气凝胶结构

超临界干燥后,氧化铝气凝胶具有较好的成块性和强度,无明显裂纹,为乳白色不透明状,如图3所示,经测试其密度为 $0.064 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (致密勃姆石密度为 $3.08 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$),孔隙率可达 97.9%,比表面积为 $447 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。通过对 1200°C 热处理后气凝胶 XRD 分析可知(如图4所示),其结构由常温下的勃姆石转变为多晶态的 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 结构,因此比表面积降低明显,而一般的勃姆石则已转变为稳定晶型的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ^[22],其比表面积更低。此外,氧化硅气凝胶经 1200°C 热处理后已完全结晶,比表面积接近为零。通过微观形貌分析发现,与以往氧化铝气凝胶为非晶态勃姆石相、由球状颗粒形成多孔结构不同,本工作制备的气凝胶为多晶勃姆石相、由许多片叶状结构组成,如图5(a)所示。产生这种差异主要与氧化铝气凝胶的制备工艺不同有关,采用仲丁醇铝与少量水反应主要形成勃姆石相,勃姆石单体通过氢键与相连的其他单体连接起来形成层片状,这些片状随机堆积形成多孔结构,经高温超临界干燥后,勃姆石

结构发生晶相转变。由于其多晶结构提高了气凝胶的强度,使得气凝胶易形成块体;同时其低密度、高比表面积以及片叶状结构减少了颗粒间的接触,控制了气凝胶表面/体扩散,有效地阻止高温烧结。因此,样品经 1200°C 热处理后,其仍然能够保持较好的多孔结构,片叶状结构没有发生明显变化,如图5(b)所示,其比表面积为 $73 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。与氧化硅气凝胶相比,氧化铝气凝胶有较好的高温热稳定性。

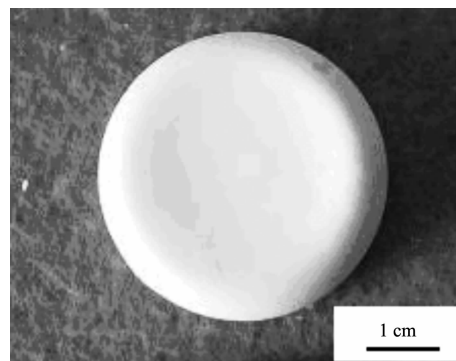
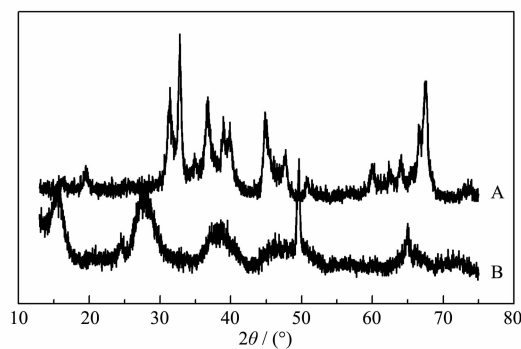


图3 块状氧化铝气凝胶实物图

Fig.3 Photograph of monolithic alumina aerogel

图4 1200°C 热处理前后氧化铝气凝胶 XRD 图Fig.4 XRD patterns of alumina aerogel before (B) and after 1200°C (A) heat treatment

3 结论

(1) 氧化铝溶胶稳定性受工艺参数影响较为复

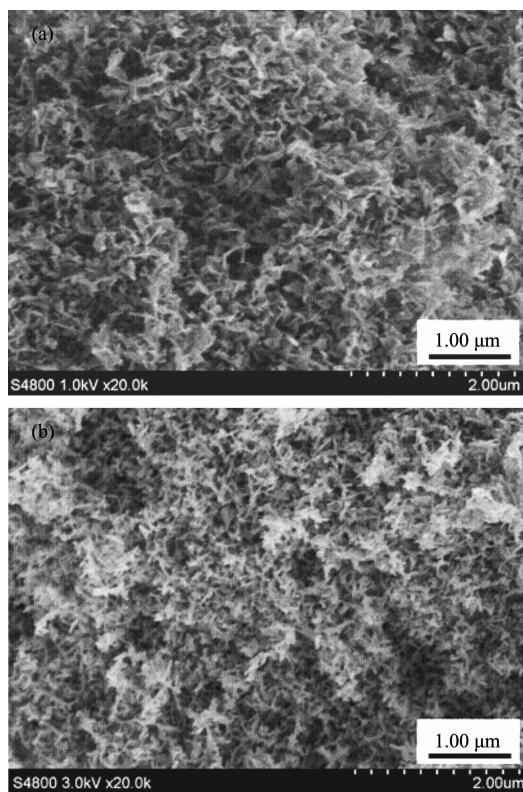


图 5 氧化铝气凝胶常温(a)及 1200 °C 热处理 (b)SEM 微观形貌

Fig.5 SEM images of alumina aerogel at room temperature (a) and 1200 °C (b)

杂,适合配制澄清氧化铝溶胶工艺参数如下:仲丁醇铝为前驱体,水解温度 60 °C,水解时间 45 min,ASB/EtOH/H₂O 物质的量之比为 1:(8~16):1.2。

(2) 氧化铝溶胶凝胶时间随乙醇含量的增加而逐渐延长,氧化铝气凝胶密度和强度随乙醇量的增加而降低;乙酰乙酸乙酯通过螯合作用控制铝醇盐的水解速率,提高了氧化铝溶胶的稳定性,但其含量较大时气凝胶易形成粉末。

(3) 超临界干燥后,氧化铝气凝胶具有较好的成块性和强度,其密度为 0.040~0.077 g·cm⁻³,比表面积可达 447 m²·g⁻¹。

(4) 氧化铝气凝胶为多晶勃姆石相,由许多片叶状结构组成,经 1200 °C 热处理后,片叶状多孔结构没有发生明显变化,比表面积为 73 m²·g⁻¹。

参考文献:

- [1] Kim S M, Lee Y J, Jun K W, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2007**, **104**:56~61
- [2] Horiuchi T, Chen L Y, Osaki T, et al. *Catal. Lett.*, **1999**, **58**: 89~92
- [3] Dorcheh A S, Abbasi M H. *J. Mater. Process. Technol.*, **2008**, **199**:10~26
- [4] Pratlow D P, Yoldas B E. *J. Non-Cryst. Solids*, **1981**, **46**:153
- [5] Yoldas B E, Hench L, West J K. *Chemical Processing of Advanced Materials*, New York: Wiley, **1992**.60
- [6] LI Dong-Yun(李冬云), YANG Hui(杨辉), XIE Tian-Tian(谢田甜), et al. *Chinese. J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**, **22**(1):96~100
- [7] HE Fei(何飞), HE Xiao-Dong(赫晓东), LI Yao(李珪). *J. Chin. Ceram. Soc.(Guisuanyan Xuebao)*, **2006**, **34**(9):1093~1097
- [8] HE Fei(何飞), HE Xiao-Dong(赫晓东). *J. Chin. Ceram. Soc.(Guisuanyan Xuebao)*, **2007**, **35**(5):638~642
- [9] Genoveva B, Lin Y S. *Microporous Mesoporous Mater.*, **1999**, **30**:359~369
- [10] Du T B, Jang S M, Chen B W. *Chem. Eng. Sci.*, **2007**, **62**: 4864~4868
- [11] HAO Zhi-Xian(郝志显), LIU Hui(刘辉), GUO Bin(郭彬), et al. *Acta Physico-Chimica Sinica(Wuli Huaxue Xuebao)*, **2007**, **23**(3):289~294
- [12] XU Zi-Jie(徐子杰), GAN Li-Hua(甘礼华), PANG Ying-Cong(庞颖聪), et al. *Acta Physico-Chimica Sinica(Wuli Huaxue Xuebao)*, **2005**, **21**(2):221~224
- [13] Janosovits U, Ziegler G, Scharf U, et al. *J. Non-Cryst. Solids*, **1997**, **210**:1~13
- [14] Dumeignil F, Sato K, Imamura M, et al. *Appl. Catal. A: Gen.*, **2003**, **241**:319~329
- [15] Osaki T, Nagashima K, Watari K, et al. *J. Non-Cryst. Solids*, **2007**, **353**:2436~2442
- [16] Dressler M, Nofz M, Malz F, et al. *J. Solid State Chem.*, **2007**, **80**:2409~2419
- [17] Yoldas B E. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **1975**, **54**(3):289~290
- [18] Yoldas B E. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **1975**, **54**(3):286~288
- [19] Poco J F, Satcher Jr J H, Hrubesh L W. *J. Non-Cryst. Solids*, **2001**, **285**:57~63
- [20] Elaloui E, Pierre A C, Pajonk G M. *J. Catal.*, **1997**, **166**: 340~346
- [21] Pierre A C, Begag R, Pajonk G M. *J. Mater. Sci.*, **1999**, **34**: 4937~4944
- [22] Levin I, Brandon D. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1998**, **81**(8):1995~201