

硅含量对 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 气凝胶结构和性能的影响

冯 坚* 高庆福 武 伟 张长瑞 冯军宗 姜勇刚

(新型陶瓷纤维及其复合材料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: 研究了硅含量对 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 气凝胶结构和性能的影响。结果表明, 随着硅含量的增加, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 溶胶的凝胶时间逐渐延长, 气凝胶密度逐渐增大, 其结构逐渐由多晶勃姆石向无定形 SiO_2 过渡。 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 气凝胶同时含有 Al-O、Si-O 以及 Al-O-Si 结构, 600 °C 煅烧后的物相为无定形 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 SiO_2 , 1 200 °C 煅烧后为莫来石相。当硅含量为 6.1wt%~13.1wt% 时, 适量的硅抑制了 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 气凝胶的相变, 其 1 000 °C 的比表面积 ($339\sim445\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) 高于纯 Al_2O_3 气凝胶 ($157\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)。SEM 分析表明, 硅元素的加入改变了 Al_2O_3 气凝胶的结构形貌, 随着硅含量的增大, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 气凝胶逐渐由针叶状或长条状向球状颗粒转变。

关键词: 气凝胶; 勃姆石; 莫来石; 比表面积

中图分类号: O613.72; O614.3+1; Q61

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)10-1758-06

Effect of Silica Content on Structure and Properties of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Aerogels

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

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

Abstract: The effect of silica content on structure and properties of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ aerogels was investigated. The results show that with the increase in silica content, the gelation time of the sol is prolonged, the density of aerogel is increased, and the structure is changed from crystal boehmite to amorphous silica. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ aerogel is constituted of Al-O, Si-O and Al-O-Si network. Aerogels convert to amorphous $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and SiO_2 after 600 °C calcination, and transformed to mullite at 1 200 °C. When silica content is 6.1wt%~13.1wt%, as a result of the suppression of the phase transformation, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ aerogels have larger surface area ($339\sim445\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) than pure alumina aerogel ($157\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) at 1 000 °C. SEM shows that the microstructure of Al_2O_3 aerogel is changed by the addition of silica. With the increase in silica content, the shape of aerogel particle is changed from acicular or clubbed into spherical.

Key words: aerogel; boehmite; mullite; surface area

0 引 言

Al_2O_3 气凝胶具有高孔隙率、高表面积以及耐高温等优良特性, 在高温隔热、催化等领域具有广阔的应用前景^[1,2]。但是, Al_2O_3 气凝胶在高温下发生烧结, 体积收缩, 导致比表面积下降, 从而影响了其使用性能。

研究表明^[3,4], 硅、稀土元素或碱土元素等可不同程度的抑制 Al_2O_3 气凝胶的高温烧结, 改善 Al_2O_3 气凝胶的耐温性能。例如, 稀土元素可在 Al_2O_3 表面发生固相反应, 形成的化合物可抑制过渡型氧化铝高温下向 α 相转变^[5]。此外, 通过将 SiO_2 与 Al_2O_3 溶胶混合的方式引入硅元素是目前提高 Al_2O_3 气凝胶耐

收稿日期: 2009-06-08。收修改稿日期: 2009-08-10。

国防科技重点实验室基金(No.9140C8203050604)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: fengj1277@sohu.com

第一作者: 冯 坚, 男, 40 岁, 博士, 副研究员; 研究方向: 纳米材料。

温性能常用的方法,得到的气凝胶具有特殊的颗粒结构^[6]。Osaki 等^[7]以异丙醇铝和正硅酸乙酯为原料,研究了不同硅含量的 Al_2O_3 气凝胶在高温下微观结构和性能,利用硅元素的引入减少了颗粒间的接触,有效控制表面/体扩散,因而制备的气凝胶在高温下仍具有较高的比表面积,1 200 °C 的比表面积为 $47 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。但是,在 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 气凝胶结构中, Al_2O_3 与 SiO_2 之间以何种形式存在,气凝胶的结构和性能随着硅含量的变化规律还需进一步的研究。为此,本工作通过调节 SiO_2 溶胶与 Al_2O_3 溶胶的配比,制备了不同配比的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 气凝胶,研究硅含量对 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 气凝胶结构和性能的影响。

1 实验部分

1.1 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 气凝胶的制备

首先将仲丁醇铝(aluminum tri-sec-butoxide, ASB,医药级,浙江超微细化工有限公司)与低于化学计量比的水按物质的量比为 1ASB:12EtOH:1.2H₂O 混合于乙醇(EtOH,分析纯,湖南师大化学试剂厂)中,恒温搅拌 30 min 后,溶胶逐渐由混浊变澄清,静置使其冷却至室温得到 Al_2O_3 溶胶。将正硅酸乙酯(Tetraethoxysilane, TEOS, 分析纯,上海五联化工厂)、水、乙醇、盐酸(HCl, MOS, 北京化学试剂研究所)按物质的量比为 1TEOS:5EtOH:1H₂O:1.8×10⁻³ HCl 混合搅拌,得到 SiO_2 溶胶。

实验中按 Si/Al 物质的量的比分别为 1:8、1:4、1:3、1:2 量取 2 种溶胶,混合搅拌均匀后,再按照物质的量比为 1Al:2.5MeOH:0.16AcOH:0.15H₂O 加入甲醇(MeOH, 分析纯,湖南师大化学试剂厂)、冰醋酸(AcOH, 分析纯,湖南师大化学试剂厂)和水混合液进行催化,即得到不同硅含量的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 溶胶。待溶胶凝胶后,将其老化 24 h,再经乙醇为介质进行超临界干燥,即可得到 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 气凝胶。

1.2 性能测试

采用 Nicolet-360 型红外光谱仪分析气凝胶的

结构组成;采用 SIEMENS D500 型 X-射线衍射仪(Cu $K\alpha=0.15418 \text{ nm}$,电压:40 kV;电流:40 mA;扫描速度:0.03°·s⁻¹,扫描范围:10°~80°)分析气凝胶的晶相结构;采用 Autosorb-1 型静态体积吸附分析仪测试气凝胶的比表面积,以高纯氮气为吸附介质,200 °C 除气;采用 S4800 场发射扫描电镜分析气凝胶的微观形貌,制样时将气凝胶打碎,喷金约 15 s。

2 结果与讨论

2.1 Si 含量对 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 气凝胶基本性质的影响

实验过程中利用超临界干燥原理,当干燥温度和压力达到乙醇溶剂的临界点时,气-液相的表面张力消失,避免了湿凝胶在干燥过程中由于表面张力造成凝胶体积收缩和开裂的现象,因此制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 气凝胶均为较完整的块体,体积收缩较小,如图 1 所示。

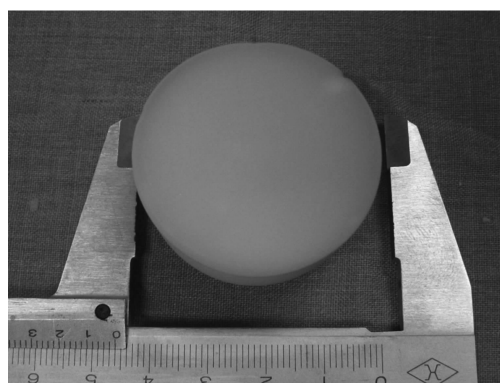


图 1 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 气凝胶块体宏观形貌

Fig.1 Photograph of monolithic $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ aerogel

硅含量对 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 气凝胶基本性质的影响如表 1 所示。不同硅含量制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 气凝胶均为白色不透明块体。由于仲丁醇铝在乙醇溶剂中主要以二聚物和寡聚单元存在,对水敏感,加入少量水和乙酸就可使其凝胶,水解速率比正硅酸乙酯快。当 SiO_2 溶胶含量较低时,混合溶胶中 Al-OH 结构为主,发生缩聚反应较快,因而凝胶时间较短。随着硅

表 1 硅含量对 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 气凝胶基本性质的影响

Table 1 Effect of silica content on properties of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ aerogel

Si/Al molar ratio	Si / wt%	Gelation time	Density / ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	Character of aerogel
Pure Al_2O_3	0	0.5 h	0.048	White opaque monolith
1:8	6.1	1 h	0.053	
1:4	10.6	1.8 h	0.059	
1:3	13.1	2.5 h	0.062	
1:2	17.3	3 d	0.065	

含量的增加, Si-OH 单体逐渐增多, Al-OH 比例减少, 缩聚反应较慢, 因而凝胶时间显著延长。

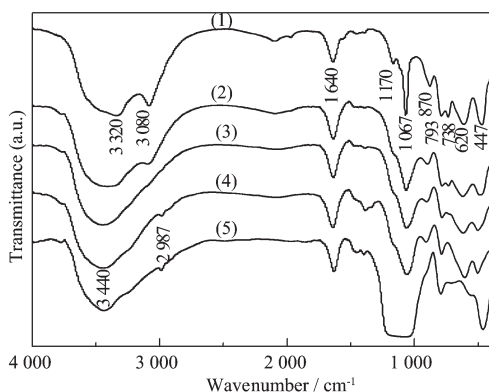
气凝胶的密度可近似由下式计算得到:

$$\rho = \frac{M_{\text{AlOOH}} + M_{\text{SiO}_2}}{V_{\text{EtOH}} + V_{\text{ASB}} + V_{\text{TEOS}} + V_{\text{MeOH}}}$$

式中, V_{ASB} , V_{TEOS} , V_{EtOH} , V_{MeOH} 分别为配制溶胶时仲丁醇铝、正硅酸乙酯、乙醇及甲醇体积(其他液体体积相对较少, 可忽略不计), M_{AlOOH} 、 M_{SiO_2} 分别为 AlOOH 和 SiO₂ 的质量。由于实验制备的 SiO₂ 溶胶乙醇含量比 Al₂O₃ 溶胶要小, 因此 SiO₂ 溶胶比例越大, 单位体积的混合溶胶中 Al₂O₃ 和 SiO₂ 浓度越高, 超临界干燥后气凝胶的密度就越大。

2.2 硅含量对 Al₂O₃-SiO₂ 气凝胶红外谱图的影响

图 2 为不同硅含量 Al₂O₃-SiO₂ 气凝胶在常温下的红外谱图。根据参考文献^[89]可知, 纯 Al₂O₃ 气凝胶主要以勃姆石结构(AlOOH)为主, 其中, 3 320、3 080 cm⁻¹ 为 AlO-H 反对称伸缩振动吸收峰, 2 095 cm⁻¹ 为 AlO-H 对称伸缩振动吸收峰, 1 970 cm⁻¹ 为 AlO-H 组合振动吸收峰, 1 170 cm⁻¹ 为 AlO-H 反对称形变振动吸收峰, 1 067 cm⁻¹ 为 AlO-H 对称形变振动吸收峰, 1 640 cm⁻¹ 为气凝胶表面吸附水, 870、793 cm⁻¹ 为 Al-O-Al 组合振动吸收峰, 740 cm⁻¹ 为四面体 Al-O 伸缩振动吸收峰, 620、477 cm⁻¹ 为八面体 Al-O 伸缩振动吸收峰。



(1) 0wt%; (2) 6.1wt%; (3) 10.6wt%; (4) 13.1wt%; (5) 17.3wt%

图 2 常温下不同硅含量的 Al₂O₃-SiO₂ 气凝胶红外谱图

Fig.2 IR spectra of Al₂O₃-SiO₂ aerogels with different silica contents

当 SiO₂ 与 Al₂O₃ 溶胶混合后, 硅原子的加入对气凝胶的结构产生了变化。由图 2 可知, 一部分吸收峰的强度逐渐减弱直至消失, 同时一部分吸收峰的强度则有所增强。随着硅含量的增大, 在 3 320、3 080、2 095、1 970 和 1 170 cm⁻¹ 处的 AlO-H 吸收峰

逐渐减弱, 当硅含量为 10.6wt% 时基本消失。这是由于 SiO₂ 溶胶中存在的 Si-OH 基团与勃姆石的 Al-OH 结构以氢键形式结合, 发生缩聚反应, 形成 Al-O-Si 结构, 从而引起 Al-OH 结构的变化。硅含量越大, Al₂O₃ 溶胶结构中 Al-OH 与 Si-OH 反应程度越高, 从而导致部分 Al-OH 结构吸收峰消失。当硅含量过高时(17.3wt%), 870、620、477 cm⁻¹ 处的 Al-O 吸收峰消失, 表现出较为明显的 SiO₂ 气凝胶结构吸收峰, 说明此时的气凝胶以 SiO₂ 为主。而在 793 cm⁻¹ 处六配位的 Al-O 吸收峰随着硅含量的增大强度逐渐增强, 这是由于在该处与 Si-O-Si 结构吸收峰发生重叠的缘故。

从图 2 中还可看出, 随着硅含量的增加, 部分吸收峰发生了偏移。在 870、477 cm⁻¹ 处四配位的 Al-O 振动峰逐渐向较高的频率方向偏移, 这是由于 Al₂O₃ 气凝胶中 Al-OH 结构中部分氢被硅原子取代形成 Al-O-Si, 受 Si⁴⁺ 离子和质子重排的影响所致^[10]。

此外, 硅原子的加入还产生了新的结构吸收峰。当硅含量为 13.1wt% 时, 3 400 cm⁻¹ 处为 Si-OH 结构吸收峰, 2 987 cm⁻¹ 为 C-H 的反对称伸缩振动吸收峰, 这主要是来源于 TEOS 未完全水解的有机基团 Si-OC₂H₅, 1 084、800 和 465 cm⁻¹ 分别代表 [SiO₄] 结构中 Si-O-Si 的反对称伸缩振动、对称伸缩振动和弯曲振动吸收峰。可以看出, 硅含量较高时, Al₂O₃-SiO₂ 气凝胶中产生了富余的 Si-O-Si 结构。

由于正硅酸乙酯与仲丁醇铝水解速率的差异, 在加入催化剂的过程中溶胶间除了发生缩聚反应外, 同时还容易发生组分的偏析, 从而得到由勃姆石和 SiO₂ 组成的二元凝胶。因此, 在 Al₂O₃-SiO₂ 气凝胶结构中, 不仅存在有 Al-O-Si 结构, 同时还有 Al-O-Al 和 Si-O-Si 结构。随着硅含量的增加, 气凝胶结构逐渐由 AlOOH 结构为主转变为以 SiO₂ 结构为主。

图 3 为硅含量 10.6wt% 的 Al₂O₃-SiO₂ 气凝胶经不同温度热处理后的红外谱图。从常温到 600 °C, 气凝胶在 1 067、900、793、620 和 497 cm⁻¹ 处 Al-O 吸收峰的强度逐渐减弱直至消失, 表明随着温度的升高, 原先 Si-O 和 Al-O 骨架结构上的羟基不断脱除, 发生 Al-O-Si 结构重整。从 600 °C 到 1 000 °C 时, 在 1 000 cm⁻¹ 处出现新的 Si-O-Si 结构吸收峰; 当温度为 1 200 °C 时, 在 1 170、745、574 cm⁻¹ 出现新的 Al-O-Si 吸收峰, 表明 Al₂O₃ 与 SiO₂ 组分间进一步发生反应生成新的物相即莫来石相。

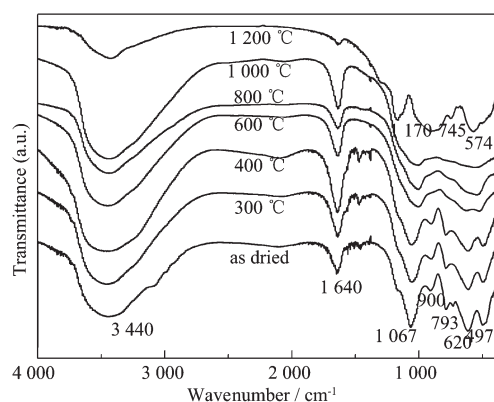
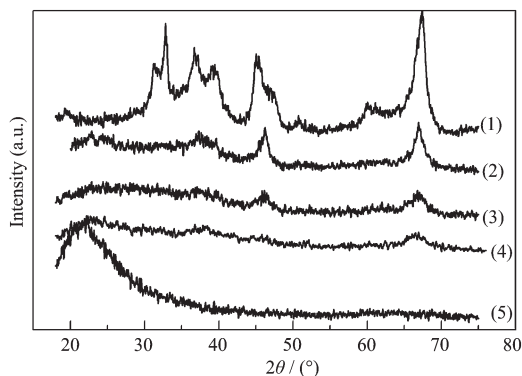


图 3 硅含量为 13.1wt% 的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 气凝胶在不同温度下的红外谱图

Fig.2 IR spectra of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ aerogels with 13.1wt% silica at different temperatures

2.3 硅含量对 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 气凝胶 XRD 图的影响

图 4 为不同硅含量 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 气凝胶经 1000 °C 热处理后的 XRD 图。可以看出,纯 Al_2O_3 气凝胶主要为 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 结构,随着硅含量的增大, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相的衍射峰强度逐渐减弱,当硅含量为 17.3wt% 时, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相的衍射峰强度消失,表现出明显的 SiO_2 气凝胶无定形物的衍射峰。这表明 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 气凝胶主要由无定形的 SiO_2 和多晶态的勃姆石组成,随着硅含量的增加,无定形 SiO_2 结构逐渐增多。



(1) 0wt%; (2) 6.1wt%; (3) 10.6wt%; (4) 13.1wt%; (5) 17.3wt%

图 4 不同硅含量 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 气凝胶 1000 °C 热处理后的 XRD 图

Fig.4 XRD patterns of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ aerogels with different silica contents at 1000 °C

图 5 为硅含量 13.1wt% 的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 气凝胶经不同温度热处理的 XRD 图。超临界干燥后的气凝胶存在比较明显的衍射峰,主要为多晶勃姆石结构($\gamma\text{-AlOOH}$)。这是由于在超临界干燥过程中,温度达到干燥介质乙醇超临界点(246 °C, 6.3 MPa),气凝胶逐

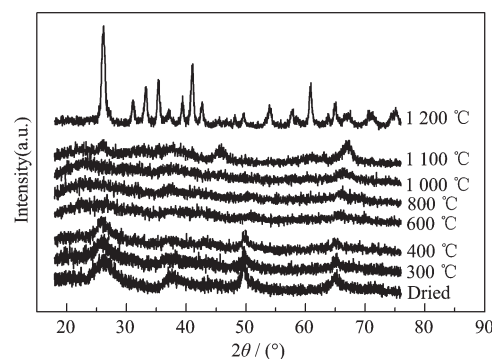


图 5 硅含量为 13.1wt% 的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 气凝胶在不同温度下的 XRD 图

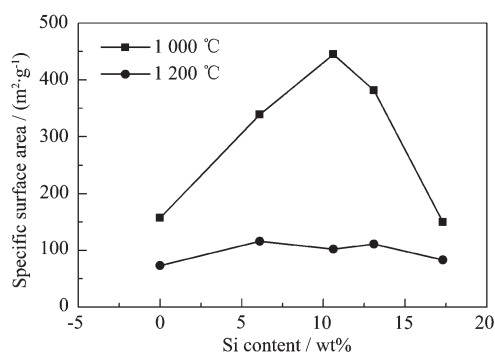
Fig.5 XRD patterns of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ aerogels with 13.1wt% silica at different temperatures

渐转变为多晶态勃姆石结构。Mizushima 等^[11,12]认为多晶态的勃姆石相形成能够有效阻止高温烧结,提高气凝胶的强度和耐温性能。当温度为 600 °C 时,勃姆石结构消失,转变为非晶态的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ^[9]。随着热处理温度的升高,非晶态结构并无明显变化,同时在 2θ 约 25° 处均有较宽的衍射峰存在,这主要是无定形 SiO_2 结构。当温度为 1200 °C 时,出现了尖锐且强度较大的莫来石相衍射峰,说明在此温度下, Al_2O_3 和 SiO_2 发生了化学反应,生成了新的晶相。

可见,适量的硅抑制了 Al_2O_3 的相转变,气凝胶的热稳定性将得到改善。随着温度的升高, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 气凝胶结构转变过程可归纳如下:当温度小于 600 °C 时,主要为勃姆石相和无定形态 SiO_2 ,当温度从 600~1200 °C 时,主要为无定形态的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和无定形态 SiO_2 ,而当温度为 1200 °C 时,则转变为莫来石相。

2.4 硅含量对 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 气凝胶高温比表面积的影响

比表面积是表征气凝胶热稳定性的一个重要指标。由图 6 可知,气凝胶经 1000 °C 热处理后,比表面积随着硅含量的增加呈先增加后减少的趋势,当硅含量为 6.1~13.1wt% 时,比表面积为 339~445 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,明显高于 Al_2O_3 气凝胶比表面积(157 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$);当硅含量为 17.3wt% 时,比表面积则与纯 Al_2O_3 的比表面积相当。同样,1200 °C 热处理后,硅含量为 6.1wt%~13.1wt% 时的气凝胶比表面积均比纯 Al_2O_3 气凝胶比表面积(73 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)要高,在 97~116 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 之间。可见,采用适量硅(6.1wt%~13.1wt%)制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 气凝胶耐温性能明显优于纯 Al_2O_3 气凝胶。

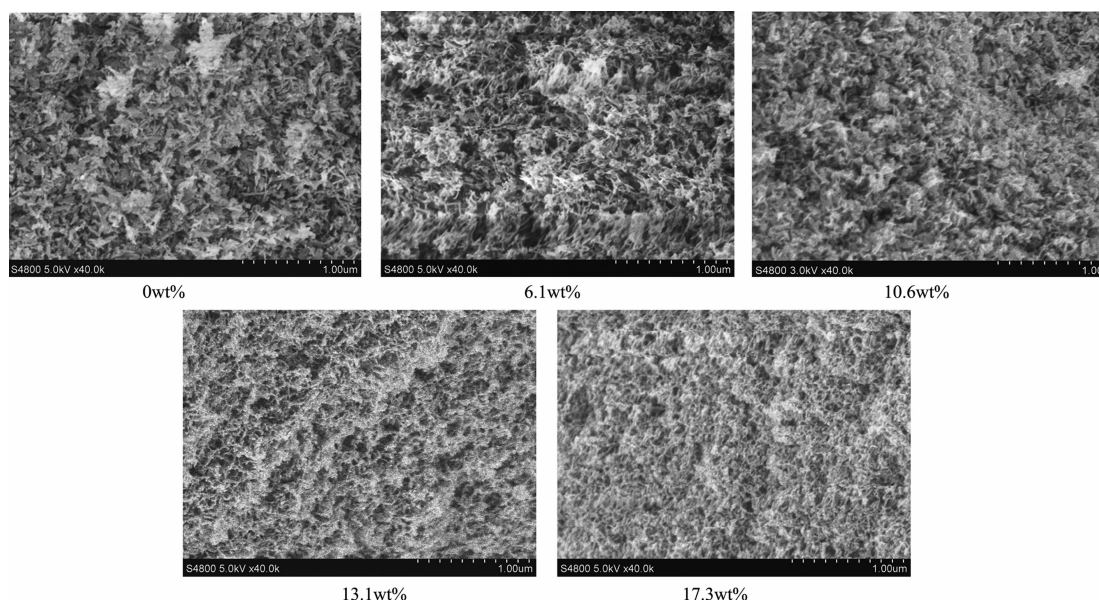
图 6 不同硅含量 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 气凝胶比表面积Fig.6 Surface area of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ aerogels with different silica contents

根据分子动力学的研究^[13],当过渡态 Al_2O_3 表面阳离子空位被硅原子所填充后,在表面形成了保护层,可以抑制铝原子的表面扩散,避免气凝胶颗粒间的接触和颈状结构的形成,从而有利于抑制 α 相晶核形以及变态晶体生长。由于硅的离子半径与铝的相当,当 Al_2O_3 气凝胶的勃姆石结构在高温热处理后分解形成无定形态的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 时($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 属于缺位尖晶石结构,其分子式为 $\text{Al}_{23}\text{Al}_2\text{O}_4$,在其八面体结构中存在较多的空位),硅原子容易进入 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 结构的空位中,导致部分的铝原子从四面体部位迁移到八面体部位上,从而降低了总的空位浓度。由于一个尖晶石结构单元有 8 个四面体阳离子部位,16 个八面体阳离子部位以及 32 个阴离子部位。这样一个结构单元中存在 $8/3$ 个空位,与正常结构相比,缺位为

1/9。如果硅原子完全填充四面体部位而且铝原子完全填充八面体部位,则硅含量约为 13%。因此,硅的引入提高了 Al_2O_3 气凝胶高温稳定性能,当硅含量不高于 13wt% 左右时,其耐高温性能较好。

2.5 硅含量对 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 气凝胶高温微观形貌的影响

图 7 为不同硅含量 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 气凝胶在 1000 °C 下的微观形貌。可以看出,纯 Al_2O_3 气凝胶主要由针叶状或长条状的颗粒相互堆积而成,经 1000 °C 热处理后已经出现团聚现象,因而其比表面积较低,而硅元素的加入则改变了 Al_2O_3 气凝胶的结构,其结构中开始出现 SiO_2 球状颗粒,说明 SiO_2 的骨架结构已介入 Al_2O_3 的网络之中,彼此相互交织而成。同时,随着硅含量的增大, SiO_2 的骨架结构数量增多,则球状颗粒逐渐增加,针叶状或长条状颗粒逐渐减少,这也说明 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 气凝胶由勃姆石和无定形 SiO_2 所共同组成的。由于适量的 SiO_2 网络结构的存在阻碍了 Al_2O_3 颗粒间的接触,有利于消除 Al_2O_3 表面羟基,抑制了颗粒长大,因而气凝胶高温热处理后仍保持较为完整的多孔结构。但是,当硅含量为 17.3wt% 时,气凝胶中明显存在过多富余的 Si-O-Si 网络骨架,其结构与传统的 SiO_2 气凝胶相似。由于 SiO_2 骨架颗粒过多,其多孔结构本身在高温下容易塌陷,引起骨架颗粒收缩并团聚,对抑制气凝胶的烧结贡献不大,因而气凝胶的比表面积反而有所降低。

图 7 不同硅含量 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 气凝胶 1000 °C 热处理后的微观形貌Fig.7 Microstructures of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ aerogels with different silica contents at 1000 °C

3 结 论

(1) 超临界干燥制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 气凝胶为白色不透明块体,随着硅含量的增加,溶胶的凝胶时间逐渐延长,气凝胶密度逐渐增大;

(2) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 气凝胶结构中,同时存在 Al-O-Al、Si-O-Si 以及 Al-O-Si 结构,随着硅含量的增加,气凝胶结构中逐渐向氧化硅结构过渡;

(3) 当温度高于 600 $^{\circ}\text{C}$ 时, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 气凝胶由原来的多晶勃姆石和无定形 SiO_2 变为无定形 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 SiO_2 ,当温度高于 1 200 $^{\circ}\text{C}$ 时,则转变为莫来石;

(4) 当硅含量为 6.1wt%~13.1wt% 时, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 气凝胶耐温性能明显优于纯 Al_2O_3 气凝胶,其 1000 $^{\circ}\text{C}$ 时比表面积为 339~445 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,1 200 $^{\circ}\text{C}$ 时比表面积为 97~116 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$;

(5) 硅的加入改变了 Al_2O_3 气凝胶的微观结构,随着硅含量增大,气凝胶微观结构逐渐由针叶状或长条状向球状颗粒转变。

参考文献:

[1] 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

[2] Poco J F, Satcher Jr J H, Hrubesh L W. *J. Non-Cryst. Solids*, 2001,285:57~63

[3] Kim S M, Lee Y J, Jun K W, et al. *Mater. Chem. Phys.*, 2007,104:56~61

[4] Horiuchi T, Osaki T, Sugiyama T, et al. *J. Non-Cryst. Solids*, 2001,291:187~198

[5] GONG Mao-Chu(龚茂初), ZHANG Jie(章 洁), LIN Zhi-En(林之恩), et al. *Chem. J. Chin. Univ. (Gaodeng Huaxue Xuebao)*, 2002,23:947~949

[6] ZHAO Hui-Zhong(赵惠忠), JI Dao-Jun(计道君), LEI Zhong-Xing(雷中兴), et al. *J. Chin. Ceram. Soc. (Guisuanyan Xuebao)*, 2003,31:1216~1220

[7] Osaki T, Nagashima K, Watari K, et al. *J. Non-Cryst. Solids*, 2007,353:2436~2442

[8] Janosovits U, Ziegler G, Scharf U, et al. *J. Non-Cryst. Solids*, 1997,210:1~13

[9] Trombetta M, Busca G, Willey R J. *J. Colloid Interface Sci.*, 1997,190:416~426

[10] JIN Xi-Hai(靳喜海), GAO Lian(高 濂), GUO Jin-Kun(郭景坤). *Chinese J. Inorg. Mater. (Wuji Cailiao Xuebao)*, 2001,16(3):555~558

[11] Mizushima Y, Hori M. *J. Mater. Res.*, 1993,8:2993~2999

[12] Mizushima Y, Hori M. *J. Non-Cryst. Solids*, 1994,167:1~8

[13] Horiuchi T, Chen L Y, Osaki T, et al. *Catal. Lett.*, 1999,58: 89~92