

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: 20720141150138

UDC_____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

耐高温型氧化铝基气凝胶的制备

Fabrication of Alumina-based Aerogels

朱孟伟

指导老师姓名: 余煜玺 教授

专业名称: 材料工程

论文提交日期: 2017年5月

论文答辩日期: 2017年5月

学位授予日期: 2017年6月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2017年5月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2.不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘要

伴随着高超音速航天飞行器、热电池以及工业窑炉等的迅猛发展,对隔热保温的要求越来越高,目前使用广泛的氧化硅气凝胶隔热保温材料已经无法满足应用要求,因此迫切需求一种更耐高温、轻质高效的隔热保温材料。

以仲丁醇铝(ASB)为前驱体,水(H_2O)为反应物,乙醇(EtOH)为溶剂,乙酰乙酸乙酯(Etac)为螯合剂,冰醋酸(Hac)为催化剂,通过分步水解和螯合剂的双重作用有效地控制仲丁醇铝的溶胶-凝胶过程,最后经乙醇超临界干燥制得氧化铝气凝胶。实验研究了水、乙醇、和乙酰乙酸乙酯等工艺参数对制备氧化铝气凝胶的影响,最后得到最优物料配比 $n(ASB): n(H_2O): n(EtOH): n(Etac): n(Hac) = 1: 3: 30: 0.15: 0.1$, 该条件下制备的气凝胶为多晶勃姆石相,并由片叶状结构组成纳米孔结构,比表面积为 $744.52\text{ m}^2/\text{g}$, 孔体积为 $2.23\text{ cm}^3/\text{g}$, 平均孔径为 12.76 nm , 平均颗粒大小为 8.05 nm 。同时对该条件下制备得到的氧化铝气凝胶在不同温度下进行热稳定分析,通过 TG-DTA、SEM、XRD、FT-IR 和 N_2 吸附-脱附分析等测试发现,经不同温度热处理后,片叶状多孔结构没有发生明显变化,孔径尺寸也未出现大幅度变化,但热处理温度升至 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 时,比表面积已经下降至 $153.45\text{ m}^2/\text{g}$,晶型由勃姆石结构转化为了 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 结构,体积密度也由开始的 $0.078\text{ g}/\text{cm}^3$ 收缩至 $0.504\text{ g}/\text{cm}^3$ 。

以仲丁醇铝(ASB)和正硅酸乙酯(TEOS)分别为铝源和硅源,并通过水解反应制备得到铝溶胶和硅溶胶,经混合搅拌的方式得到复合凝胶,最后经溶胶-凝胶过程和超临界干燥制备得到不同铝硅摩尔比的复合气凝胶。实验发现,随着硅含量增加,复合气凝胶透明度增加,片状网络微观结构逐渐转变为颗粒网状三维结构,同时平均孔径和颗粒尺寸均随着硅含量增加先增大后减小。分别对高铝型和高硅型复合气凝胶进行热稳定分析,结果发现,高铝型复合气凝胶(S1A4)对比高硅型复合气凝胶(S4A1)具有明显的耐温性,样品 S1A4 在 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 下 6 小时依旧保持着 $400\text{ m}^2/\text{g}$ 左右的高比表面积和 25 nm 左右的平均孔径,而此时的样品 S4A1 仅维持 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 左右的比表面积和高达 60 nm 左右的平均孔径。同时 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 下样品 S1A4 依旧维持着气凝胶的基本特性且形成了莫来石晶型,而此时的高硅型复合气凝胶则已陶瓷致密化。同时铝硅复合气凝胶属于低介电材料,

不同硅铝比的介电常数 $\varepsilon' < 3.2$ ，且介电损耗在 10.5 GHz 左右最小，同时介电常数和介电损耗随硅含量的增加而减小。

关键词：氧化铝气凝胶；氧化铝-氧化硅气凝胶；溶胶-凝胶；热稳定性；介电性

厦门大学博硕士论文摘要库

Abstract

With the development of the new ultra-high speed aircraft, military thermal batteries, industrial furnaces and so on, higher and higher requirements have been put for heat-insulation materials. However, the widely used silica aerogel materials have been unable to meet the application requirements. Therefore, there is an urgent need in designing and synthesizing heat insulation material with higher temperature resistant, lighter weight and higher efficiency.

We report a facile approach to synthesize alumina aerogels through sol-gel reaction controlled by fractional hydrolysis and fractional hydrolysis, followed by supercritical drying, in which Aluminum sec-butoxide (ASB) as precursor, water (H_2O) as the reagent, ethanol (EtOH) as solvent, ethyl acetoacetate (Etac) as chelating reagent, acetic acid (HAc) as catalysts. We have study the effects of parameters such as concentration of H_2O , EtOH and Etac on the alumina aerogel and the optimized reaction ratio was determined as $n(ASB):n(H_2O):n(EtOH):n(Etac):n(Hac) = 1:3:30:0.15:0.1$. The as-prepared alumina aerogel by the optimized condition was polycrystalline boehmite phase connected by leaf-shape porous structure, the special surface area was $744.52\text{ m}^2/\text{g}$, the pore volume was $2.23\text{ cm}^3/\text{g}$, the average pore size was 12.76 nm and the average particle sizes was 8.05 nm . Meanwhile, we had studied the thermal stability of the alumina aerogel under different temperatures through TG-DTA、SEM、XRD、FT-IR、 N_2 adsorption-desorption. The results indicated that the leaf-shape porous structure and pores size of the alumina aerogel did not change obviously. However, when the temperature rise to 1200°C , the special surface area reduced to $153.45\text{ m}^2/\text{g}$, the crystal type of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ structure transformed to $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ structure, and the volume density also shranked from $0.078\text{ g}/\text{cm}^3$ to $0.504\text{ g}/\text{cm}^3$.

We report a facile approach to synthesize alumina-silica composite aerogel through sol-gel reaction followed by supercritical drying, in which aluminum sec-butoxide (ASB) and tetraethoxysilane (TEOS) as alumina source and silica source, respectively. We prepared alumina sol and silica sol by hydrolysis reaction, and then

mixed each other in different mole ratios to get the composite gel. We find that as the increase of the silica content of the alumina-silica composite aerogels, the transparency was increase, the leaf-shape porous structure transformed into particle mesh three-dimensional structure gradually. The average pore size and particle size increased first and then decreased with the increase of silica content. We made some thermal stability analysis about high-alumina type composite aerogels and high-silica type composite aerogels, respectively. The results showed that the high-alumina type composite aerogels (S1A4) have obvious temperature tolerance contrast with high-silica type composite aerogels (S4A1). The samples of S1A4 can keep the high special surface area of around $400 \text{ m}^2/\text{g}$ and the average pore size of around 25nm , while the samples of S4A1 just keep the low special surface area of $100 \text{ m}^2/\text{g}$ and the average pore size of around 60nm . Simultaneously, the composite aerogels (S1A4) can still keep the basic characteristic and form the mullite crystal at $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ for 2 h, but the high-silica type composite aerogels (S4A1) had been ceramic densification. The alumina-silica composite aerogels belongs to the low-k dielectrics materials, and the dielectric constant is less than 3.2 and the dielectric loss is the minimum at around 10.5 GHz, the dielectric constant and dielectric loss decrease with the increase of silica content.

Key words: alumina aerogel; alumina-silica aerogel; sol-gel; thermal stability; dielectric properties

目 录

摘 要.....	I
Abstract.....	III
目 录.....	V
第一章 绪论.....	1
1.1 高温隔热材料的需求分析.....	1
1.2 高温隔热材料的现状.....	2
1.2.1 传统隔热材料.....	2
1.2.2 新型气凝胶隔热材料.....	3
1.3 氧化铝基气凝胶的研究进展.....	5
1.3.1 氧化铝基气凝胶的简介.....	5
1.3.2 氧化铝基气凝胶的制备.....	5
1.3.3 氧化铝基气凝胶的应用.....	10
1.4 研究目的及研究内容.....	11
1.4.1 研究目的.....	11
1.4.2 研究内容.....	11
第二章 实验设计和表征手段.....	13
2.1 实验材料.....	13
2.2 制备原理.....	14
2.3 实验过程.....	16
2.3.1 氧化铝气凝胶的制备.....	16
2.3.2 氧化铝-氧化硅复合气凝胶的制备.....	17
2.4 分析测试与表征方法.....	18
2.4.1 形貌、结构与组成分析.....	18
2.4.2 性能测试与表征分析.....	20
第三章 氧化铝气凝胶.....	22
3.1 工艺参数研究.....	22
3.1.1 水量的影响分析.....	22

3.1.2 乙醇量的影响分析.....	24
3.1.3 乙酰乙酸乙酯的影响分析.....	27
3.2 热稳定性研究.....	30
3.2.1 热分析.....	30
3.2.2 形貌结构分析.....	31
3.2.3 结晶形态分析.....	32
3.2.4 成分组成分析.....	33
3.2.5 孔结构分析.....	34
3.3 本章小结.....	36
第四章 氧化铝-氧化硅复合气凝胶	37
4.1 工艺参数的研究.....	37
4.1.1 形貌结构分析.....	37
4.1.2 孔结构分析.....	38
4.1.3 成分组成分析.....	41
4.2 热稳定性的研究.....	42
4.2.1 热分析.....	42
4.2.2 形貌结构分析.....	43
4.2.3 孔结构分析.....	46
4.2.4 耐温性分析.....	48
4.3 介电分析.....	54
4.4 本章小结.....	55
第五章 结论.....	57
展望.....	59
参考文献.....	60
致 谢.....	69
附 录：硕士期间发表的论文及国家发明专利.....	71

Content

Abstract in Chinese	I
Abstract in English.....	III
Contents	V
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Demand analysis of thermal insulation materials	1
1.2 Status of the thermal insulation materials	2
1.2.1 Traditional thermal insulation materials	2
1.2.2 New type of aerogel thermal insulation materials	3
1.3 Research status of alumina-based aerogels	5
1.3.1 Brief introduction of alumina-based aerogels	5
1.3.2 Preparation of alumina-based aerogels	5
1.3.3 Application of alumina-based aerogels	10
1.4 Research purpose and contents	11
1.4.1 Research purpose	11
1.4.2 Research contents	11
Chapter 2 Preparation and Characterization Methods	13
2.1 Experimental materials	13
2.2 Preparation mechanism	14
2.3 Experimental Process	16
2.3.1 Preparation of alumina aerogel	16
2.3.2 Preparation of alumina-silica composite aerogel	17
2.4 Characterization methods	18
2.4.1 Analysis of morphology、 structure and composition	18
2.4.2 Performance test and characterization analysis	20
Chapter 3 Results and Discussion of Alumina Aerogels	22
3.1 Research of parameters	22
3.1.1 Influence of water	22

3.1.2 Influence of alcohol	24
3.1.3 Influence of ethyl acetoacetate	27
3.2 Research of thermal stability	30
3.2.1 Thermal analysis	30
3.2.2 Analysis of morphology structure	31
3.2.3 Analysis of crystal status	32
3.2.4 Analysis of composition	33
3.2.5 Analysis of pore structure	34
3.3 Chapter conclusion	36
Chapter 4 Results and Discussion of Alumina-Silica Aerogels	37
4.1 Research of parameters	37
4.1.1 Analysis of morphology structure	37
4.1.2 Analysis of pore structure	38
4.1.3 Analysis of composition	41
4.2 Research of thermal stability	42
4.2.1 Thermal analysis	42
4.2.2 Analysis of morphology structure	43
4.2.3 Analysis of pore structure	46
4.2.4 Analysis of thermal stability	48
4.3 Analysis of dielectric	54
4.4 Chapter conclusion	55
Chapter 5 Conclusion	57
Outlook	59
References	60
Acknowledgement	69
Appendix: Paper and Patents Published During Mater Study	71

第一章 绪论

1.1 高温隔热材料的需求分析

进入 21 世纪以来,伴随着我国国防和现代化建设的迅猛发展,在高温隔热材料方面的需求激增,特别在航空航天领域,以及特种材料的高温加工领域,如何保障高温恶劣环境下元器件正常工作以及加工过程的节能降温成为国际研究的新热点之一。

对高超音速航天飞行器来说,气动加热严重束缚了其性能发挥和重复使用寿命。气动加热是指飞行器以极高的速度运行时,因为要将前方以及周围的空气进行压缩和摩擦,使得飞行器的一部分动能转化为空气的热能,这一部分热量将主要以对流和激波辐射的形式对飞行器进行加热^[1]。正是由于长时间承受气动加热,局部温度在 1000 °C 以上,使得飞行器的头锥、机翼、发动机喷嘴等的特殊部位带来严重的高温烧蚀影响,这对飞行器内部精密仪器的正常工作和飞行器的循环使用寿命带来严重的挑战。

热电池是一种将利用热源将电解质熔融而激活的一种储能电池,其具有激活时间短、放电电流大等特性,能够在严苛的条件下稳定地工作^[2]。为了使电池激活后,加热片的温度一般高达 1000 °C 以上,整个电池的内部工作环境也通常在 550 °C 以上,热量经热传导后,其电池表面温度也高达 300 °C 左右^[3]。过高的表面温度制约着热电池的应用,为了实现长时间高性能的热电池,降低表面温度也成为大家研究的焦点。

工业窑炉和锅炉在冶金、化工、钢铁、机械、水泥等高温制造领域不可或缺,是现代化生产的重要组成部分^[4]。工业窑炉在为我们带来大量优质生产资料的同时也伴着这大量的能源投入和消耗,据资料显示,截至 2006 年初,我国正运行的工业窑炉数量约 95 万台,所耗的能源占全国工业总耗能的 35% 左右^[5],而与此同时,我国能源的利用率又偏低,工业窑炉热效率仅平均 30 % 左右,远低于国际工业窑炉热效率 50 % 的平均热效率^[4]。为了适应能源短缺现状和节能减排的呼吁,如何提高工业窑炉热效率问题越来越引起大家的关注。如何通过新材料和新技术提高保温绝热效果,降低热量损失,从而提高能源利用率显得势在必行。

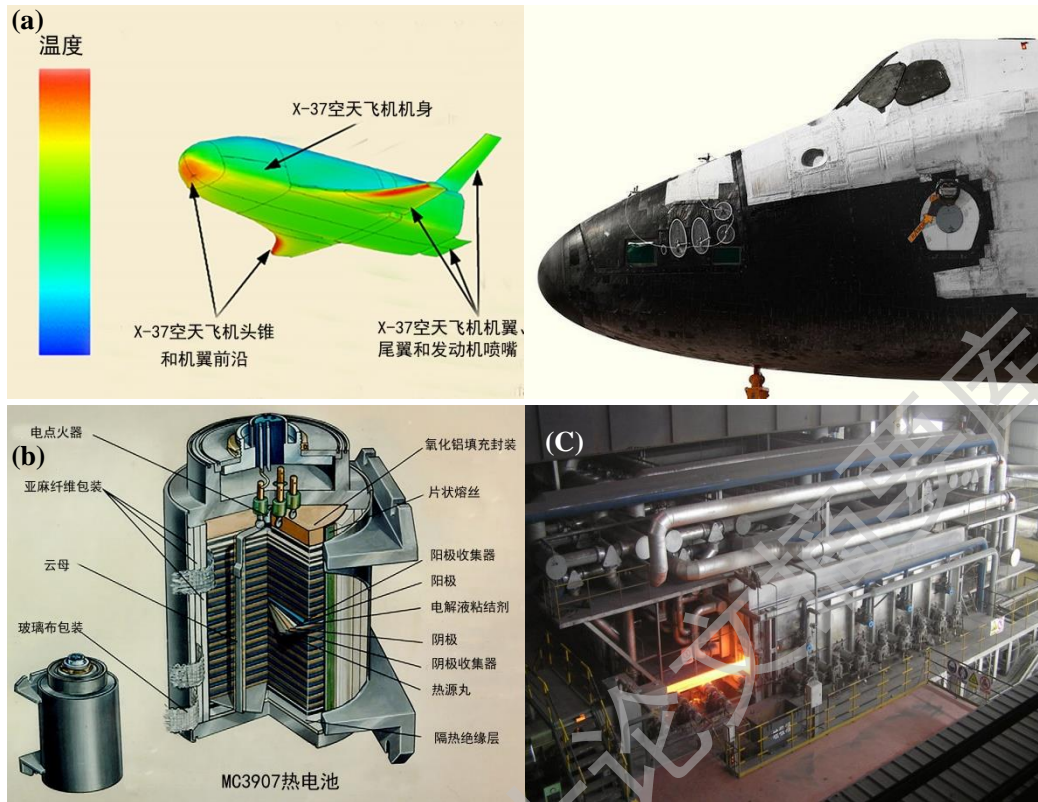


图 1.1 (a) 空天飞机受热分布和头锥实物图；(b) Li-Si/FeS₂ 热电池的截面图；(c) 工业窑炉现场图

Fig.1.1 (a)Heat distribution and real product of space plane;(b) Section view of a Li-Si/FeS₂ thermal battery;(c) Insulation of industrial kilns

1.2 高温隔热材料的现状

隔热材料通常具有疏松、多孔、质轻、低热导热率等特点，其按照材料组织结构差异通常分为多孔纤维隔热材料、多孔颗粒隔热材料、发泡隔热材料和新型纳米隔热材料四大类，按照其隔热研究进展又分为传统隔热材料和新型气凝胶隔热材料。

1.2.1 传统隔热材料

(1) 多孔纤维隔热材料

多孔纤维隔热材料通常由一种或者几种无机纤维材料通过一定的工艺制成的纤维布或者纤维毡^[6]。其具有隔热性能好、软化点和熔点高、重量轻、易加工

等特点,并且具有较好的力学特性,多年来常用在航空航天以及民用热工设备的隔热保温上^[7]。因不同纤维材料具有不同的特性,因此其使用范围也不同,比如普通玻璃纤维使用温度通常在 350 °C 以下,石棉纤维材料使用温度则可达 420 °C,玄武岩纤维材料更是可以在 820 °C 下使用^[8]。但是由于纤维孔洞的毛细管吸水现象,导致其吸潮特性,因此长时间存放将导致隔热性能的降低。比较常见的多孔纤维隔热材料有玻璃棉、岩棉、石棉等。

(2) 多孔颗粒隔热材料

多孔颗粒隔热材料通常由一些颗粒或粉末状无机类原料经加工成型得到的硬质制品。这类材料多以天然矿物或者工业副产品为原料,经高温烧结而成,具有价格低廉、原料丰富等优势。常用在机械、化工、冶金、石油、电力等领域的工业窑炉和高温设备上使用。比较常见的多孔颗粒隔热材料有膨胀珍珠岩^[9]、膨胀蛭石^[10]、玻璃微珠^[11]等。

(3) 发泡隔热材料

发泡隔热材料是一种较为成熟的有机隔热材料,因为含有大量的气孔,因此一般发泡隔热材料质量都比较轻,同时气体的导热系数通常比有机材料本身低很多,使得整体上降低了材料热导率,从而达到保温隔热的效果^[12]。发泡材料还能较好地吸收冲击带来的载荷,具有较好的抗冲击性。总体上具有质轻、导热率小、工艺性好等特点,常用于冰箱、冷库、液氢、液氮存储等冷藏隔热领域,当然一些发泡材料也应用于高温,如酚醛泡沫材料具有耐老化、耐热和耐燃并且价格低廉的特性,在一些领域可以部分取代无机隔热材料,如玻璃棉、岩棉等^[13]。但受限于有机材料本身的低熔点特性,其高温下使用温度较低,通常都在 300 °C 以下,大大限制了其应用范围。常见的材料包括聚氨酯泡沫材料^[14]、酚醛泡沫材料^[15]和聚苯乙烯泡沫材料^[16]等。

1.2.2 新型气凝胶隔热材料

新型纳米隔热材料是一种导热系数低于同温度静态空气热导率的超级隔热材料,其典型特征就是具有纳米级孔洞^[17],而典型的新型隔热材料又是气凝胶隔热材料。气凝胶是一种拥有纳米多孔三维网络结构的新型固体材料,具体极高

的比表面积 (500~1200 m²/g)、极高的孔隙率 (80~99.8%)、极低的热导率 (5~20 mW/m·K)、低介电性 (1.0~2.0)、低折射率 (~1.05) 等特性^[18, 19]。正是由于这些特性,吸引了人们大量的关注,也使得气凝胶广泛应用于各行各业,比如人们将气凝胶应用在切伦科夫辐射探测器^[20],保温材料^[19],隔音材料^[21],光催化材料^[22],药物传输^[23],节能门窗^[24, 25]等等,可谓应用前景一片大好。气凝胶最为突出的应用就是作为一种新型的纳米隔热保温材料,由于气凝胶所具有的纳米介孔级孔径,小于空气分子平均自由程的69 nm,因此可以显著降低气体分子热传导和热对流的程度,同时其纤细的三维网络结构增加了固体传热的通路,从而降低了固相传热效率,这一系列特征使得气凝胶成为绝热保温材料的绝佳选择^[26]。

气凝胶的种类众多,从成分上分可以将其分为有机气凝胶和无机气凝胶两大类。有机气凝胶包括有壳聚糖气凝胶^[27]、RF 气凝胶^[28]、碳气凝胶^[29]、纤维素气凝胶^[30]、聚酰亚胺气凝胶^[31]等;无机气凝胶则包括有氧化硅气凝胶^[32, 33]、氧化铝气凝胶^[34]、氧化钛气凝胶^[35]、氧化硼气凝胶^[36]、氧化锆气凝胶^[37]等。相对于有机气凝胶,无机气凝胶由于自身的特质,展现出了更强的耐高温的特性,使得无机气凝胶在耐高温隔热领域成效显著。目前研究和应用较广泛的是二氧化硅气凝胶及其复合材料,然而由于二氧化硅本身的特性使得二氧化硅气凝胶的耐高温特性较差,长时间使用温度不高于 650 °C,难以在更高的温度下使用^[18, 33, 38],特别是对温度要求较高的高温窑炉、航空航天等领域,因此,寻求一种同时具有低热导率、轻质多孔、耐更高温度的气凝胶隔热材料成为研究的主要方向。

表 1.1 隔热材料参数对比表

Tab.1.1 Comparisons about heat insulation materials

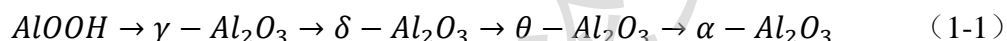
材料种类	常温热导率 (W/m·K)	体积密度 (g/cm ³)	使用温度 (°C)
玻璃棉	0.03~0.06	0.1~0.2	-60~450
膨胀珍珠岩	0.04~0.07	0.08~0.3	-20~600
硬质聚氨酯泡沫	0.02~0.03	0.3~0.6	-20~75
聚酰亚胺气凝胶	0.015~0.020	0.05~0.2	-200~350
氧化硅气凝胶	0.013~0.018	0.05~0.2	-200~650
氧化铝气凝胶	0.015~0.018	0.05~0.2	-200~1000

1.3 氧化铝基气凝胶的研究进展

1.3.1 氧化铝基气凝胶的简介

氧化铝是一种具有众多优良特性的化合物，具有多种晶型结构，熔点高达 2000 °C，化学稳定性极好，常被用来制备各种耐火材料^[39, 40]，并且铝元素在地壳层中含量非常丰富，因此在众多不同类型的气凝胶中，以氧化铝为主体制备获得的气凝胶不仅具有较为轻质多孔的纳米三维网络结构，而且还具有较好的高温热稳定性（在 30°C 和一个大气压条件下热导率为 0.029 W/m·K；在 800 °C 和一个大气压条件下热导率为 0.098 W/m K^[41]），是耐高温绝热保温领域的绝佳材料。

氧化铝气凝胶虽然具有较好的耐温性，但当温度逐渐升高时会产生一系列的相变反应^[42]，大致变化如下式（1-1）所示。



AlOOH、 γ -Al₂O₃、 δ -Al₂O₃、 θ -Al₂O₃ 都是尖晶石结构，而 α -Al₂O₃ 则为密排六方结构，在 1000°C 以上的环境下，氧化铝发生的 α -Al₂O₃ 相变会导致其体积的收缩，破坏了其纳米多孔结构^[43]。并且，由于气凝胶的纳米级多孔结构，使得其在高温环境下的表面活性较高，容易发生烧结，导致气凝胶的微观结构遭受破坏，降低了气凝胶的隔热性能^[44]。根据氧化铝气凝胶的烧结机制，在改善制备工艺的条件下，引入外来添加剂能有效地降低和去除氧化铝表面的阴、阳离子空穴和羟基基团，从而有效地抑制氧化铝气凝胶的高温烧结和 α 相转变现象以达到提高其耐温性的目的。

1.3.2 氧化铝基气凝胶的制备

(1) 氧化铝气凝胶的制备

氧化铝气凝胶最早由美国的 Yoldas^[45-48] 教授通过金属有机铝醇盐成功制备出来，随后其研究越来越受到人们的关注，制备方法也不断得到创新和改进。目前，氧化铝凝胶的制备大多采用溶胶-凝胶（sol-gel）的合成方式来实现^[49]，这是一种较为成熟且便于操作的合成方法，其最大的优势在于易获得较为均匀的三维纳米网络结构，尤其是在多种反应物共同存在的条件下。

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库