



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103342537 A

(43) 申请公布日 2013. 10. 09

(21) 申请号 201310276044. 2

(22) 申请日 2013. 07. 03

(71) 申请人 同济大学

地址 200092 上海市杨浦区四平路 1239 号

(72) 发明人 沈军 祖国庆 王文琴 邹丽萍
连娅

(74) 专利代理机构 上海正旦专利代理有限公司
31200

代理人 张磊

(51) Int. Cl.

C04B 30/00 (2006. 01)

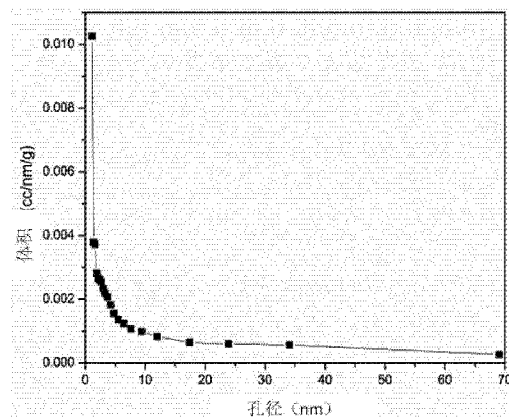
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54) 发明名称

一种耐高温氧化铝气凝胶材料的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种耐高温氧化铝气凝胶材料的制备方法。该技术采用原位生成水法制备氧化铝溶胶,通过老化、溶剂替换,并采用首创的超临界修饰工艺,即在超临界干燥过程中创新性地引入修饰液,获得机械强度高,易于加工的块体气凝胶。再经过 1000℃ 高温预处理,和六甲基二硅烷气相修饰,可制备出经 1200℃ 高温处理后线性收缩仅 5%、比表面积高达 280m²/g 的氧化铝气凝胶。这种合成方法将极大地促进氧化铝气凝胶在高温催化、催化剂载体、高温保温隔热等高温领域的应用。



1. 一种耐高温氧化铝气凝胶材料的制备方法,其特征在于具体步骤如下:

(1) 原位生成水法配制氧化铝溶胶

首先将溶剂和去离子水的混合溶液通过加热装置升温至 60-70℃,加入铝盐,恒温搅拌 8—60 分钟,待其澄清后,得到溶胶,所得溶胶冷却至室温;向其中加入催化剂;所得产物与甲醇、去离子水、丙酮和苯胺的溶液混合;继续搅拌 5-30 分钟后静置,即可获得所需氧化铝溶胶;其中:铝盐、去离子水、溶剂、催化剂、甲醇、丙酮和苯胺的摩尔比为 1:(0-0.6):(3-20):(0.01-0.1):(0-1.2):(0.7-2.8):(0.5-2.5);

(2) 老化、替换处理

将步骤(1)得到的氧化铝溶胶用酒精覆盖,老化 1-3 天,期间用酒精替换 3-4 次,每次 12-48 小时;

(3) 超临界修饰及干燥

所述的超临界干燥优先选择乙醇为干燥介质,将步骤(2)得到的氧化铝湿凝胶放入超临界干燥设备中,取某一比例下部分水解的铝盐和正硅酸乙酯混合溶液放入高压釜中,预充 0.5—6MPa 的氮气,再以 1℃/min 的速率将高压釜温度升至 300℃,同时压强升至 15MPa;保持 0—3 小时后,以 20—100KPa/min 速率将酒精排出;最后高压釜自然降至常温,取出样品,得到氧化铝气凝胶;其中部分水解的铝盐和正硅酸乙酯的摩尔比为 1—16:1;

(4) 气相修饰

氧化铝气凝胶经 1000℃ 高温处理 2h 降至常温后,将氧化铝气凝胶放入盛有六甲基二硅胺烷的密闭容器中,静置于室温 2—6 天;其中六甲基二硅胺烷与样品的相对应比例为 3—8ml:1g。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于步骤(1)和步骤(3)中所述铝盐为异丙醇铝、仲丁醇铝或硝酸铝中的任一种。

3. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于步骤(1)中所述溶剂为乙醇、异丙醇、丙酮或正丁醇中的任一种。

4. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于步骤(1)中所述催化剂为盐酸、硝酸、醋酸或草酸中的任一种。

一种耐高温氧化铝气凝胶材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于气凝胶类材料制备技术领域,涉及一种耐高温氧化铝气凝胶材料的制备方法。

背景技术

[0002] 作为一种高孔隙率(>90%)、高比表面积、低密度的纳米多孔材料,氧化硅气凝胶已经成功应用在切伦科夫探测器、超级隔热材料、催化剂载体等方面。随着催化和保温隔热领域的发展,耐高温气凝胶的需求越来越紧迫。例如在处理气体排放或催化燃烧时,某些催化反应是在温度高于 1000℃下进行的。又如在超音速飞行器穿行大气层时,由于与空气的剧烈摩擦,外层隔热材料耐热温度需达到 1200℃,甚至更高。而氧化硅气凝胶在温度大于 600℃时便开始烧结。所以对一些耐温更高气凝胶的研究提上了日程。其中氧化铝基气凝胶材料因其特殊的结构、更高的化学稳定性和耐高温性能受到大量研究工作者的青睐。

[0003] 氧化铝气凝胶通常以无机铝盐或铝醇盐为先驱体,采用溶胶-凝胶法制备。其中以铝醇盐为源制备块体氧化铝气凝胶非常困难,原因是其凝胶过程复杂、铝醇盐活性高难以控制、干燥过程中极易开裂。目前为止,具有耐 1000℃高温块体氧化铝气凝胶材料的报道较少。其中, Yasuyuki Mizushima 等人通过添加氧化硅、氧化钡或氧化镧等添加剂获得了耐高温氧化铝气凝胶。而 1200℃处理后比表面积降为 114.3m²/g,且收缩情况未提及。R. Saliger 等人通过在氧化硅气凝胶中掺杂氧化铝粉末只获得了耐 1000℃的气凝胶。J. F. Poco 等人只制备得 1050℃处理后收缩 2%的块体氧化铝气凝胶。到目前为止,温度高于 1050℃的情况下,氧化铝气凝胶收缩几乎为零的报道仍未出现。如何获得耐高温气凝胶成为我们现在需要解决和考虑的问题。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种耐高温氧化铝气凝胶材料的制备方法。

[0005] 为实现上述目的,本发明采用以铝盐为源,采用原位生成水法,结合超临界修饰及六甲基二硅胺烷气相修饰技术,制备出了具有更高比表面积和耐温性能的氧化铝气凝胶块体。

[0006] 本发明提出的一种耐高温氧化铝气凝胶材料的制备方法,具体步骤如下:

(1) 原位生成水法配制氧化铝溶胶

首先将溶剂和去离子水的混合溶液通过加热装置升温至 60-70℃,加入铝盐,恒温搅拌 8—60 分钟待其澄清后,得到溶胶,所得溶胶冷却至室温;向其中加入催化剂,所得产物与甲醇、去离子水、丙酮和苯胺的溶液混合。继续搅拌 5-30 分钟后静置,即可获得所需氧化铝溶胶;其中:铝盐、去离子水、溶剂、催化剂、甲醇、丙酮和苯胺的摩尔比为 1:(0-0.6):(3-20):(0.01-0.1):(0-1.2):(0.7-2.8):(0.5-2.5);

(2) 老化、替换处理

将步骤(1)得到的氧化铝溶胶用酒精覆盖,老化 1-3 天,期间再用酒精替换 3-4 次,每

次 12-48 小时；

(3) 超临界修饰及干燥

所述的超临界干燥优先选择乙醇为干燥介质，将氧化铝湿凝胶放入超临界干燥设备中，取某一比例下部分水解的铝盐和正硅酸乙酯混合溶液放入高压釜中，预充 0.5—6MPa 的氮气，再以 1℃/min 的速率将高压釜温度升至 300℃，同时压强升至 15MPa。保持 0—3 小时后，以 20—100KPa/min 速率将酒精排出。最后高压釜自然降至常温，取出样品，得到氧化铝气凝胶；其中部分水解的铝盐和正硅酸乙酯摩尔比为 1—16:1。

[0007] (4) 气相修饰

氧化铝气凝胶经 1000℃ 高温处理 2h 降至常温后，将氧化铝气凝胶放入盛有一定量六甲基二硅胺烷(HMDS)的密闭容器中，静置于室温 2—6 天；其中六甲基二硅胺烷与样品的相对应比例为 3—8ml :1g。

[0008] 本发明中，步骤 (1) 和步骤 (3) 中所述的铝盐为异丙醇铝、仲丁醇铝、凹孔硝酸铝中的任一种。优先选择仲丁醇铝。

[0009] 本发明中，步骤 (1) 中所述的溶剂为乙醇、异丙醇、丙酮或正丁醇中的任一种。优先选择乙醇。

[0010] 本发明中，步骤 (1) 中所述的催化剂为盐酸、硝酸、醋酸或草酸中的任一种。

[0011] 本发明中，超临界干燥过程中加入铝盐和正硅酸乙酯部分水解的混合溶液已经可以改善干燥后样品的整体性能，但是在 1200℃ 高温处理时，仍具有较大的收缩情况出现。所以采用在样品 1000℃ 处理后，用一定量六甲基二硅胺烷修饰。这样使氧化铝气凝胶被氧化硅所包覆，抑制了高温下氧化铝晶体的增长，提高了其耐温性能，减少了收缩。

[0012] 本发明的有益效果：本发明通过原位缓慢产生水的方法有效的控制了水解和缩聚程度，无需掺杂任何螯合剂便可方便地获得透明度高、硬度强的凝胶。采用创新的修饰工艺，在超临界干燥过程中加入一定比例已部分水解的铝盐和正硅酸乙酯混合溶液，增强了骨架结构，获得了比以往强度更高的氧化铝气凝胶。在 1000℃ 处理后采用六甲基二硅胺烷气氛处理，可获得氧化硅包覆的氧化铝气凝胶。这可抑制高温下氧化铝晶体的增长，从而进一步提高其耐温性能，使其在温度高达到 1200℃ 时，仍具有较高的比表面积和力学性能。

附图说明

[0013] 图 1 为实施例 1 气凝胶热处理前后实物对照图。(a) 为超临界后气凝胶，(b) 为 1200℃ 高温处理 2h 后的气凝胶。

[0014] 图 2 为实施例 2 气凝胶 1200℃ 热处理 2h 后的孔径分布图。

[0015] 图 3 为实施例 4 气凝胶热处理前后的 XRD 图谱。

[0016] 图 4 为实施例 5 气凝胶热处理前后 TEM 照片。(a) 为超临界后的气凝胶，(b) 为 1200℃ 处理 2h 后的气凝胶。

[0017] 图 5 为实施例 6 气凝胶的红外图谱。

具体实施方式

[0018] 以下通过实施例对本发明作进一步说明，但这些实施例不得用于解释对本发明保护范围的限制。

[0019] 实施例 1:将乙醇和去离子水的混合溶液通过加热装置升温至 60℃,取一定量的仲丁醇铝放入其中,恒温搅拌 10 分钟待其澄清后,将溶胶冷却至室温。取一定量的硝酸加入上述溶胶。所制得的溶胶与一定比例的丙酮和苯胺的溶液混合。继续搅拌 10 分钟后静置,即可获得所需湿凝胶。其中仲丁醇铝、去离子水、乙醇、硝酸、丙酮和苯胺的摩尔比为 1:0.3:3.06:0.01:1.4:1.1。将湿凝胶用少量的酒精覆盖老化 1 天,再用酒精替换 3 次,每次 12 小时。

[0020] 将氧化铝湿凝胶放入超临界干燥设备中,取摩尔比为 3:1 部分水解的铝盐和正硅酸乙酯混合溶液放入高压釜中,预充 2MPa 的氮气,再以 1℃/min 的速率将高压釜温度升至 300℃,同时压强升至 15MPa。保持 1 小时后,以 30KPa/min 速率将酒精排出。最后高压釜自然降至常温,取出样品。氧化铝气凝胶经 1000℃ 高温处理 2h 降至常温后,将气凝胶放入盛有一定量六甲基二硅胺烷(HMDS)的密闭容器中,静置于室温 2 天。其中六甲基二硅胺烷与样品的相对应比例为 5ml:1g。

[0021] 获得样品的密度为 117mg/cm³。1200℃ 处理 2h 后收缩为 5%。气凝胶热处理前后实物图,如图 1 所示。

[0022] 实施例 2:将乙醇和去离子水的混合溶液通过加热装置升温至 70℃,取一定量的仲丁醇铝加入其中,恒温搅拌 10 分钟待其澄清后,将溶胶冷却至室温。取一定量的盐酸加入上述溶胶。所制得的溶胶与一定比例的甲醇、去离子水、丙酮和苯胺的溶液混合。继续搅拌 15 分钟后静置,即可获得所需湿凝胶。其中仲丁醇铝、去离子水、乙醇、盐酸、甲醇、丙酮和苯胺的摩尔比为 1:0.6:10.5:0.039:0.25:0.7:0.5。将湿凝胶用少量的酒精覆盖,老化 2 天,再用酒精替换 2 次,每次 18 小时。

[0023] 将氧化铝湿凝胶放入超临界干燥设备中,取摩尔比为 4:1 部分水解的铝盐和正硅酸乙酯混合溶液放入高压釜中,在 300℃, 15MPa 下超临界干燥获得气凝胶。氧化铝气凝胶经 1000℃ 高温处理 2h 降至常温后,将气凝胶放入盛有一定量六甲基二硅胺烷(HMDS)的密闭容器中,静置于室温 3 天。其中六甲基二硅胺烷与样品的相对应比例为 6ml:1g。

[0024] 获得样品的密度为 71mg/cm³。1200℃ 处理 2h 后收缩为 7%。样品 1200℃ 处理 2h 后比表面积仍高达 280m²/g。其孔径分布图如图 2 所示,1200℃ 处理后其孔径主要分布在 0-50nm 之间,平均孔径为 7.4nm。

[0025] 实施例 3:将乙醇溶液通过加热装置升温至 68℃,取一定量的异丙醇铝加入其中,恒温搅拌 8 分钟待其澄清后,将溶胶冷却至室温。取一定量的硝酸加入上述溶胶。所制得的溶胶与一定比例的丙酮和苯胺的溶液混合。继续搅拌 15 分钟后静置,即可获得所需湿凝胶。其中异丙醇铝、乙醇、硝酸、丙酮和苯胺的摩尔比为 1:3.06:0.023:1.4:1.1。将湿凝胶用少量的酒精覆盖,老化 1.5 天,再用酒精替换 3 次,每次 24 小时。

[0026] 将氧化铝湿凝胶放入超临界干燥设备中,取摩尔比为 8:1 部分水解的铝盐和正硅酸乙酯混合溶液放入高压釜中,在 300℃, 15MPa 下超临界干燥获得气凝胶。氧化铝气凝胶经 1000℃ 高温处理 2h 降至常温后,将气凝胶放入盛有一定量六甲基二硅胺烷(HMDS)的密闭容器中,静置于室温 2 天。其中六甲基二硅胺烷与样品的相对应比例为 8ml:1g。

[0027] 最终获得密度为 125mg/cm³ 的气凝胶且 1200℃ 处理 2h 后收缩为 6%。

[0028] 实施例 4: 将异丙醇和去离子水的混合溶液通过加热装置升温至 65℃,取一定量的仲丁醇铝加入其中,恒温搅拌 30 分钟待其澄清后,将溶胶冷却至室温。取一定量的醋酸

加入上述溶胶。所制得的溶胶与一定比例的丙酮和苯胺的溶液混合。继续搅拌 20 分钟后静置,即可获得所需湿凝胶。其中仲丁醇铝、去离子水、异丙醇、醋酸、丙酮和苯胺的摩尔比为 1:0.3:3.5:0.1,2.8:2.2。将湿凝胶用少量的酒精覆盖,老化 3 天,再用酒精替换 3 次,每次 24 小时。

[0029] 将氧化铝湿凝胶放入超临界干燥设备中,取摩尔比为 16:1 部分水解的铝盐和正硅酸乙酯混合溶液放入高压釜中,在 300℃, 15MPa 下超临界干燥获得气凝胶。氧化铝气凝胶经 1000℃ 高温处理 2h 降至常温后,将气凝胶放入盛有一定量六甲基二硅胺烷(HMDS)的密闭容器中,静置于室温 6 天。其中六甲基二硅胺烷与样品的相对对应比例为 8ml:1g。

[0030] 获得样品的密度为 128mg/cm³。1200℃ 处理 2h 后收缩为 5%。气凝胶超临界干燥后为多晶勃母石相,1200℃ 处理 2h 后变为 θ -Al₂O₃ 相。其 X 射线衍射图谱(XRD)如图 3 所示。

[0031] 实施例 5: 将正丁醇和去离子水的混合溶液通过加热装置升温至 60℃,取一定量的仲丁醇铝加入其中,恒温搅拌 45 分钟待其澄清后,将溶胶冷却至室温。取一定量的硝酸加入上述溶胶。所制得的溶胶与一定比例的甲醇、丙酮和苯胺的溶液混合。继续搅拌 10 分钟后静置,即可获得所需湿凝胶。其中仲丁醇铝、去离子水、正丁醇、硝酸、甲醇、丙酮和苯胺的摩尔比为 1:0.3:20:0.04:1.2:1.4:1.1。将湿凝胶用少量的酒精覆盖,老化 2 天,再用酒精替换 4 次,每次 18 小时。

[0032] 将氧化铝湿凝胶放入超临界干燥设备中,取摩尔比为 1:1 部分水解的铝盐和正硅酸乙酯混合溶液放入高压釜中,在 300℃,15MPa 下超临界干燥获得气凝胶。氧化铝气凝胶经 1000℃ 高温处理 2h 降至常温后,将气凝胶放入盛有一定量六甲基二硅胺烷(HMDS)的密闭容器中,静置于室温 2 天。其中六甲基二硅胺烷与样品的相对对应比例为 3ml:1g。

[0033] 获得样品的密度为 37mg/cm³。1200℃ 处理 2h 后收缩为 10%。如图 4 所示,气凝胶爱哦超临界干燥后为片叶状颗粒,厚度大约为 5-10nm,长度约为 50-200nm。1200℃ 处理后,样品仍为片叶状结构,厚度增大为 5-15nm,长度增大为 50-250nm。

[0034] 实施例 6:将乙醇和去离子水的混合溶液通过加热装置升温至 70℃,取一定量的仲丁醇铝加入其中,恒温搅拌 60 分钟待其澄清后,将溶胶冷却至室温。取一定量的草酸加入上述溶胶。所制得的溶胶与一定比例的甲醇、去离子水、丙酮和苯胺的溶液混合。继续搅拌 30 分钟后静置,即可获得所需湿凝胶。其中仲丁醇铝、去离子水、乙醇、草酸、甲醇、丙酮和苯胺的摩尔比为 1:0.45:10.5:0.1:0.5:2.0:1.1。将湿凝胶用少量的酒精覆盖,老化 1 天,再用酒精替换 2 次,每次 12 小时。

[0035] 将氧化铝湿凝胶放入超临界干燥设备中,取摩尔比为 5:1 部分水解的铝盐和正硅酸乙酯混合溶液放入高压釜中,在 300℃,15MPa 下超临界干燥获得气凝胶。氧化铝气凝胶经 1000℃ 高温处理 2h 降至常温后,将气凝胶放入盛有一定量六甲基二硅胺烷(HMDS)的密闭容器中,静置于室温 4 天。其中六甲基二硅胺烷与样品的相对对应比例为 4ml:1g。

[0036] 获得样品的密度为 66mg/cm³。1200℃ 处理 2h 后收缩为 7%。由图 5 可知,干燥后的氧化铝气凝胶中含有一CH₃ (吸收峰位于 1635cm⁻¹)、—OH (吸收峰位于 3445cm⁻¹)、 δ_{as} Al—OH (吸收峰位于 1121cm⁻¹) 和 δ_s Al—OH (吸收峰位于 1072cm⁻¹)。

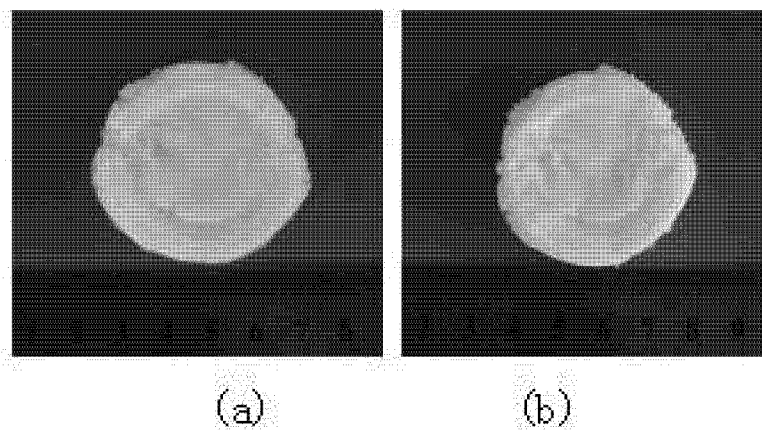


图 1

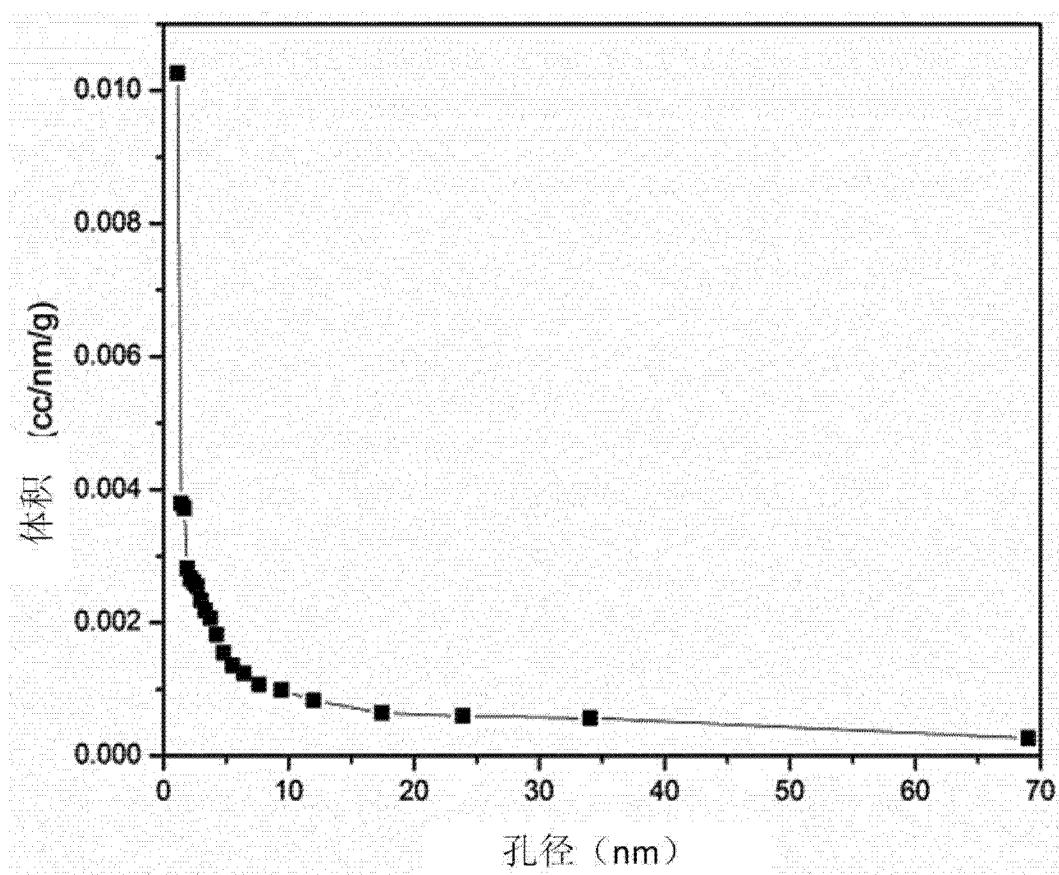


图 2

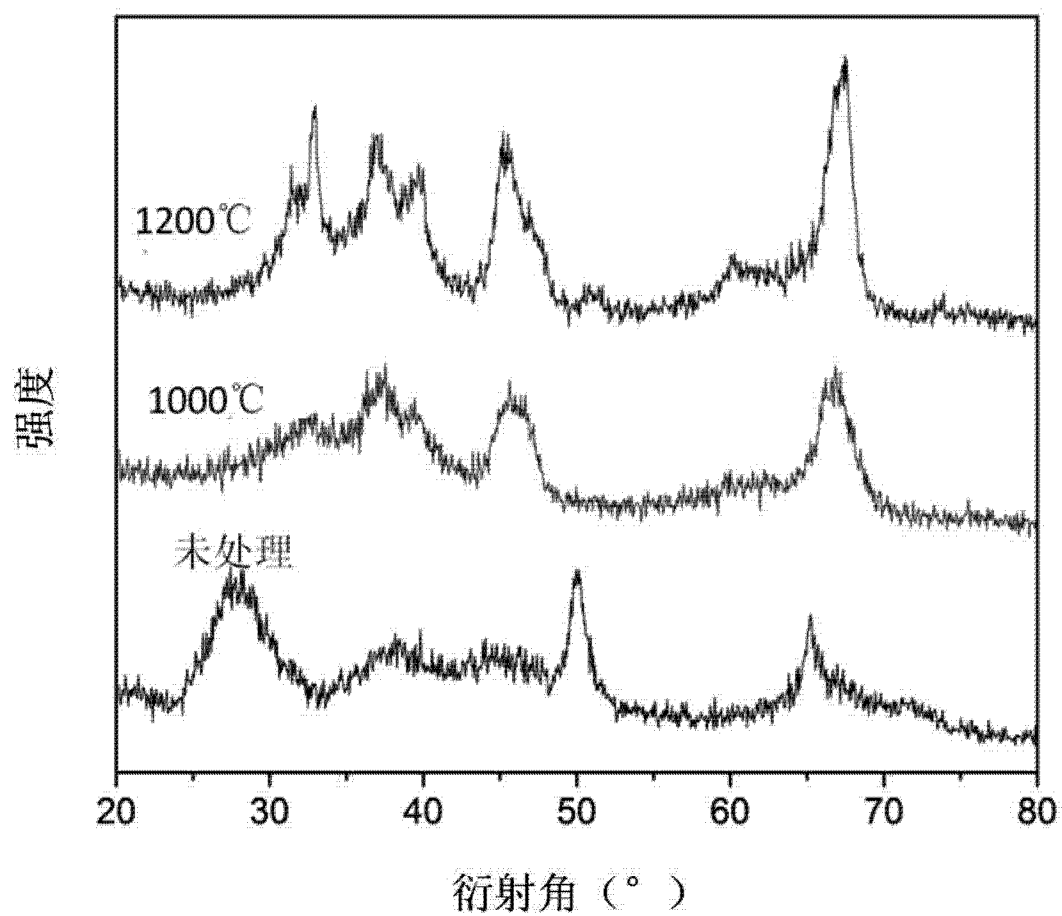


图 3

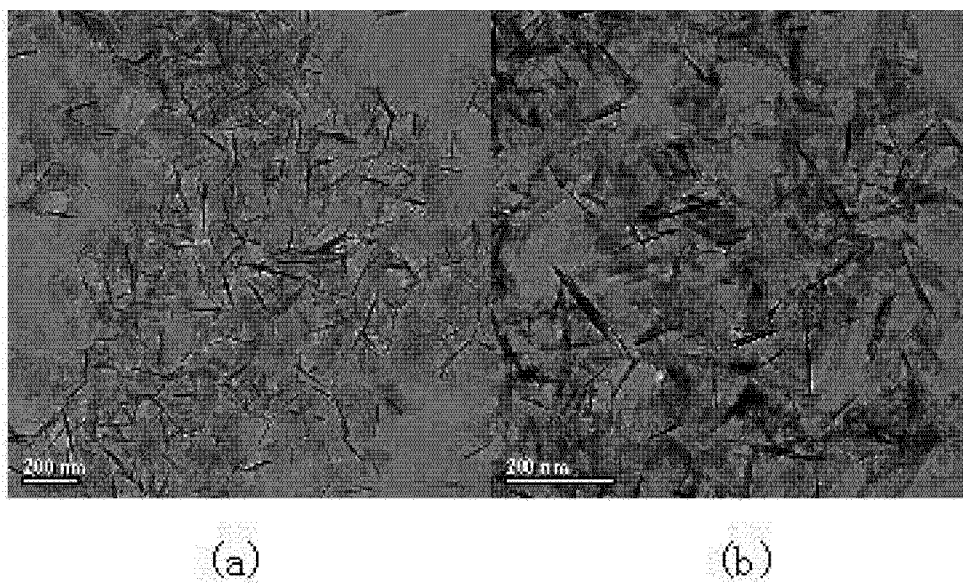


图 4

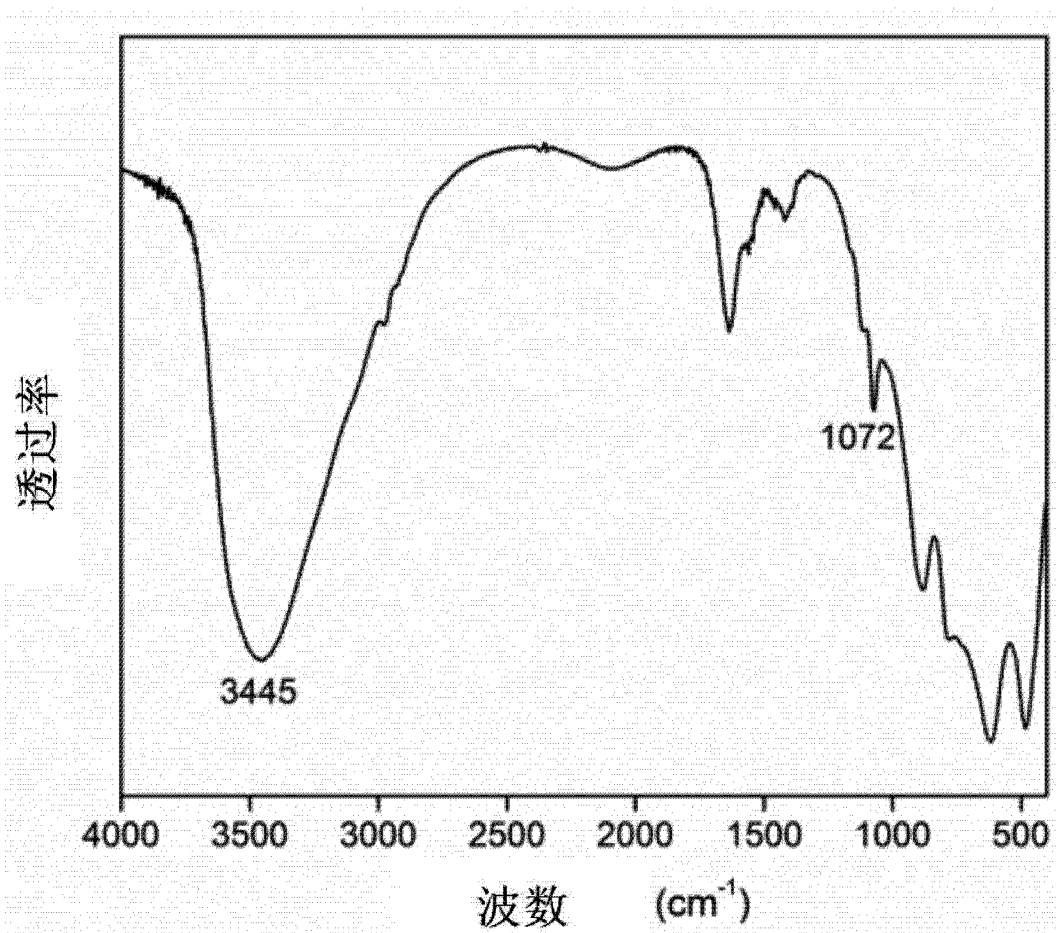


图 5