

氧化铝气凝胶研究进展

Research Progress of Alumina Aerogels

供稿|李华鑫¹, 赵春林², 陈俊勇¹, 章婷¹, 乐弦¹, 向军辉¹ / LI Hua-xin¹, ZHAO Chun-lin², CHEN Jun-yong¹, ZHANG Ting¹, YUE Xian¹, XIANG Jun-hui¹

内容导读

气凝胶是具有“固态烟”之称的低密度多孔性固体材料,被称为“世界上最轻的凝聚态材料”。 Al_2O_3 气凝胶是一种新型耐高温纳米多孔材料,具有高比表面积、低密度、高孔隙率、高效催化性等优异性能,因此得到了科研人员的广泛关注。文章对 Al_2O_3 气凝胶的制备工艺、多组分 Al_2O_3 气凝胶材料以及应用等方面进行了综述,指出不同原料和干燥工艺技术对 Al_2O_3 气凝胶的影响以及多组分复合 Al_2O_3 气凝胶材料对其性能的优化,并展望了 Al_2O_3 气凝胶的发展趋势。

气凝胶是具有“固态烟”之称的低密度多孔性固体材料,被称为“世界上最轻的凝聚态材料”^[1]。气凝胶孔隙率可高达90%,孔洞尺寸一般 $<100\text{ nm}$,比表面积可高达 $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 以上,密度可低至 $0.03\text{ g}/\text{cm}^3$,常温常压下的导热系数可低至 $0.012\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。因此,气凝胶在超低密度耐高温隔热材料、灵敏元件传感器、高效高能电极材料、特种介电材料、优良的气体过滤器和吸收器、高效催化剂和催化载体等方面有广泛的应用^[2]。

Al_2O_3 气凝胶最早由美国的Yoldas以金属有机化合物仲丁醇铝为前驱体,通过超临界干燥技术制备出来的^[3]。由于 Al_2O_3 气凝胶具有强度高、热稳定性强等性质,在作为高温隔热材料及高温催化剂材料领域具有广阔应用前景,因而备受关注。本文对 Al_2O_3 气凝胶的制备工艺、多组分 Al_2O_3 气凝胶材料以及 Al_2O_3 气凝胶应用等方面进行了综述。

Al_2O_3 气凝胶的制备方法

氧化铝气凝胶的制备通常包括两个步骤:(1)通过溶胶-凝胶工艺制备氧化铝湿凝胶;(2)氧化铝湿凝胶的干燥。

溶胶-凝胶工艺

Al_2O_3 凝胶的制备一般采用溶胶-凝胶法。该工艺方法最早由Teichner应用在 SiO_2 气凝胶的制备当中^[4]。溶胶-凝胶法是指通过将前驱体经过水解、缩合反应形成均匀稳定分散的溶胶体系,溶胶经过陈化胶粒间发生缩聚反应,进一步生成具有一定空间结构的凝胶。根据前驱体原料不同,其制备方法又可分为有机金属醇盐原料法和无机盐原料法,表1列举出来两种不同前驱体的优缺点。

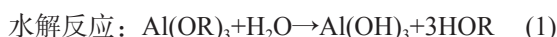
(1) 有机金属醇盐原料法。

以有机金属醇盐为前驱体制备氧化铝气凝胶

表1 不同前驱体的优缺点

| 前驱体 | 优点 | 缺点 |
|----------|---------------------------|---------------------|
| 有机金属醇盐原料 | 高纯度, 高比表面积分散性好, 粒度均一 | 反应过程复杂且难以控制材料昂贵, 有毒 |
| 无机盐原料 | 反应过程简单, 反应条件温和效率高, 原料价格低廉 | 产品的纯度相对较低 |

的网络结构稳定, 具有高比表面积、高强度、热稳定好等优点。因此, 以有机金属醇盐为前驱体制备 Al_2O_3 气凝胶是目前诸多制备方法中最为广泛的一种。一般是将有机金属醇盐经过水解和缩聚形成凝胶, 其中有机金属醇盐前驱体的水解、缩聚反应式为^[5]:



式中, R为烷基基团。其中有机金属醇盐通常为仲丁醇铝或异丙醇铝, 将铝醇盐与溶剂、催化剂混合发生水解反应, 水解反应后生成大量具有活性的单体, 当这些活性单体足够多时, 开始形成胶体颗粒或溶胶。经过脱水缩聚形成连续三维网络骨架结构的凝胶, 凝胶网络中的溶剂失去流动性保留在凝胶网络的孔内^[6, 7]。

美国的Yoldas^[3]最早采用金属有机酯在催化剂的作用下水解并聚合生成 Al_2O_3 凝胶。由于有机金属醇铝中铝的活性较高, 因此需要通过加入螯合剂来控制其水解、缩聚速率, 通常使用的螯合剂有冰醋酸、乙酰乙酸乙酯、乙酰丙酮等^[8]。J. F. Poco等^[9]以仲丁醇铝为前驱体, 采用溶胶-凝胶二步合成法, 将仲丁醇铝溶解在乙醇和不足量水中, 形成不充分水解的 Al_2O_3 前驱体, 然后再加入足量的水使其完全水解-缩聚, 同时加入甲醇、乙酸, 通过快速超临界干燥方法制备出的 Al_2O_3 气凝胶孔隙率>98%, 比表面积 $376 \text{ m}^2/\text{g}$, 在30、400、800℃温度下的热导率分别为29、98、298 $\text{mW}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。Guoqing Zu等^[10]以仲丁醇铝为前驱体, 采用丙酮-苯胺原位水生成法控制铝醇盐水解、缩聚速率, 通过此方法将氧化铝气凝胶热稳定性提高到1300℃, 在1200和1300℃热处理2 h之后比表面积分别为261、136 m^2/g , 收缩率分别降低到1%、5%。

综上所述, 用有机醇盐为原料可以制得纯度高、比表面积大、粒度分布均匀的凝胶。但是该方法过程复杂, 水解缩聚速率难以控制, 往往需要加

入螯合剂。另外, 有机醇盐成本高, 且易燃有毒。

(2) 无机盐原料法。

由于有机金属醇盐原料昂贵, 目前, 许多研究人员采用价格低廉的无机盐为前驱体制备氧化铝气凝胶。其中常用的无机盐为 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Al(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 。Alexander E. Gash等^[11]提出以1, 2-环氧丙烷为凝胶网络诱导剂, 可以促进金属离子盐溶液快速凝胶。在Alexander E. Gash的基础上, 许多研究人员使用该方法制备氧化铝气凝胶。徐子颀等^[12]以无机铝盐 $\text{Al(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为前驱体, 加入环氧丙烷促使 Al^{3+} 凝胶化, 以甲酰胺(DCCA)作为干燥控制化学添加剂, 使用正硅酸四乙酯(TEOS)的乙醇溶液对凝胶进行多次溶剂置换, 通过常压干燥得到块状氧化铝气凝胶。Bingying Gao等^[13]以 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为前驱体, 通过真空冷冻干燥制备出氧化铝气凝胶, 用聚乙二炔功能化处理之后得到用于检测挥发性有机物浓度的可视觉检测材料。Theodore F. Baumann等^[14]以环氧丙烷为网络凝胶诱导剂, 分别以 $\text{Al(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为前驱体, 探究了使用不同无机铝盐制备得到的气凝胶在微观结构上的差别。结果表明, 使用 $\text{Al(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为前驱体时, 其微观结构为直径约为5~15 nm的相互连接的球形颗粒组成; 使用 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为前驱体为前驱体时, 具有拟网状勃姆石纤维的网状结构, 长度约为2~5 nm (图1)。

Al_2O_3 气凝胶的干燥方法

固体凝胶中还含有非流动性的溶剂(醇、水、催化剂等), 填充于凝胶粒子的空隙。因此, 需要在保持凝胶骨架结构不变的情况下, 通过干燥将湿凝胶中的溶剂用气体替代, 从而得到气凝胶。在干燥过程中, 湿凝胶中的溶剂开始蒸发, 由能量较高的固-气界面替代能量较低的固-液界面, 在湿凝胶网络结构中将产生毛细压力以克服这种能量差, 这一关系可用Laplace方程来表示^[15, 16]:

$$P=2\sigma \cos\theta/r \quad (4)$$

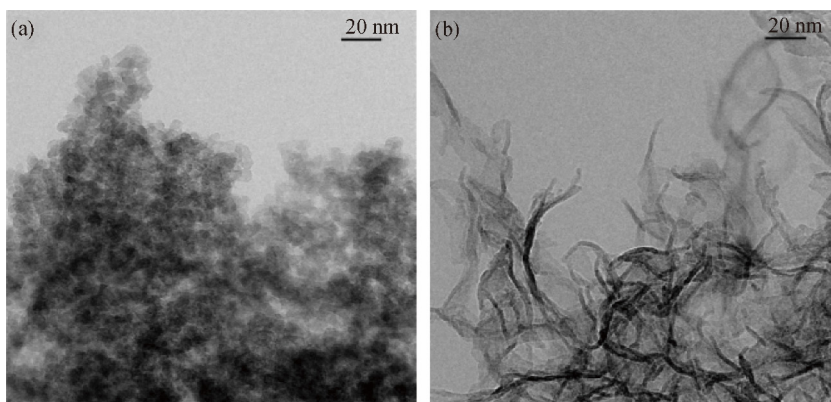


图1 不同前驱体制备氧化铝气凝胶TEM图: (a) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为前驱体; (b) $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为前驱体^[15]

式中, P 为毛细压力, Pa; σ 为溶剂的表面张力, N/m; θ 为接触角, rad; r 为毛细管半径, m。由Laplace方程可知, 降低湿凝胶中溶剂的表面张力可以有效降低毛细压力, 使得气凝胶干燥后可以保证其凝胶骨架的完整性。因此, 在湿凝胶干燥前需要且必须采用无毛细压力或低毛细压力作用过程进行干燥。常用的干燥手段有超临界干燥和非超临界干燥。

(1) 超临界干燥。

流体的超临界状态即流体的压力和温度均在其临界压力和临界温度之上, 当流程处于超临界状态时, 此时气液界面消失, 表面张力也随之消失^[17]。超临界干燥能够防止湿凝胶在干燥过程中因表面张力引起凝胶骨架的收缩和开裂。因此, 使用超临界干燥方法是制备完整气凝胶最有效的一种方法(图2)。

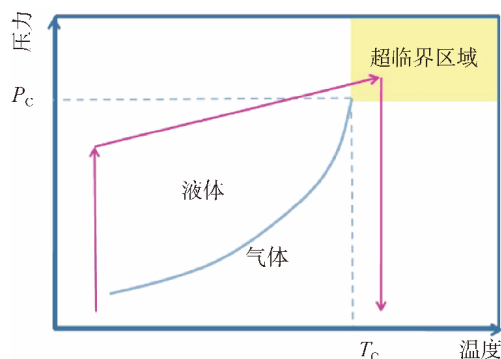


图2 超临界干燥过程示意图^[18]

超临界干燥技术必须选择合适的溶剂作为干燥介质, 并且需要注意选择合适的超临界干燥温度和压力, 以及适当的干燥速率才能得到高品质气凝

胶, 目前最常用的干燥介质是醇类和 CO_2 。醇类的临界温度较高(超过 200°C), 易燃烧, 甲醇还有毒性, 因此醇类作为干燥介质有一定的危险性。 CO_2 的临界温度接近室温, 无毒, 不可燃, 但在干燥前有一个长时间的溶剂替换过程, 得到的气凝胶表面具有较强的亲水性, 容易吸附空气中的水汽。表2列出了一些常用介质的干燥临界温度(T_c)和临界压力(P_c)^[19]。

表2 常用介质的临界参数^[19]

| 干燥介质 | $T_c/^\circ\text{C}$ | P_c/MPa |
|----------------------|----------------------|------------------|
| 甲醇 | 239.4 | 7.99 |
| 乙醇 | 243.0 | 6.30 |
| 丙酮 | 235.0 | 4.70 |
| H_2O | 374.0 | 22.10 |
| CO_2 | 31.0 | 7.30 |

超临界干燥技术是气凝胶干燥手段中研究最早、最成熟的工艺, 如Pierre A等^[21]以仲丁醇铝为前驱体, 加入乙酰乙酸乙酯为络合剂, 以甲醇为超临界干燥介质并使用超临界干燥法制备出的块状氧化铝气凝胶。Jingfeng Yang等^[22]以仲丁醇铝和正硅酸四乙酯(TEOS)为前驱体, 以乙醇为超临界干燥介质制备出高比表面积Al/Si复合气凝胶, 且经过1000和 1200°C 煅烧后其比表面积为311和 $146 \text{ m}^2/\text{g}$, 表现出优异的耐高温性能。

虽然超临界干燥方法避免了因凝胶网络中的溶剂产生的毛细管力, 能够制备出完整块状且性能优异的氧化铝气凝胶, 但是超临界干燥技术一般需要高温、高压等苛刻工艺条件, 有较高的危险性, 工艺操作复杂, 因此一定程度上限制了气凝胶的大规

模生成和广泛应用。

(2) 非超临界干燥。

由于超临界干燥技术对设备要求高,具有一定的危险性,因此在常压下对湿凝胶进行干燥是当前研究的热点。常压干燥技术是一种新型的气凝胶制备技术,是当前研究最活跃,发展潜力最大的气凝胶批产技术。其原理是采用疏水基团对凝胶骨架进行改性,避免凝胶孔洞表面的羟基相互结合并提高弹性,同时采用低表面张力液体置换凝胶原来高表面张力的水或乙醇,尽可能减小气凝胶的收缩和开裂,从而可以在常压下直接干燥获得性能优异的气凝胶材料。

徐子颀等^[23]为了防止凝胶收缩,采用80%硅酸四乙酯(TEOS)的乙醇溶液对湿凝胶进行修饰,使得TEOS分子渗入到凝胶孔洞中,与凝胶骨架上的羟基反应,增强网络结构大大减小了凝胶在干燥过程中的收缩现象,最后通过焙烧将残留在孔洞中的有机物去除就获得块状气凝胶。Jing Mei等^[24]通过常压干燥制备出孔径可调的氧化铝气凝胶,以 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为前驱体,添加不同分子量的PEG,在 600°C 下进行常压干燥,从而实现调节氧化铝气凝胶的孔径(图3)。实验表明,当添加 0.3 mol PEG-8000 时比表面积为 $565 \text{ m}^2/\text{g}$,并且对甲醛的吸附率高达95%。

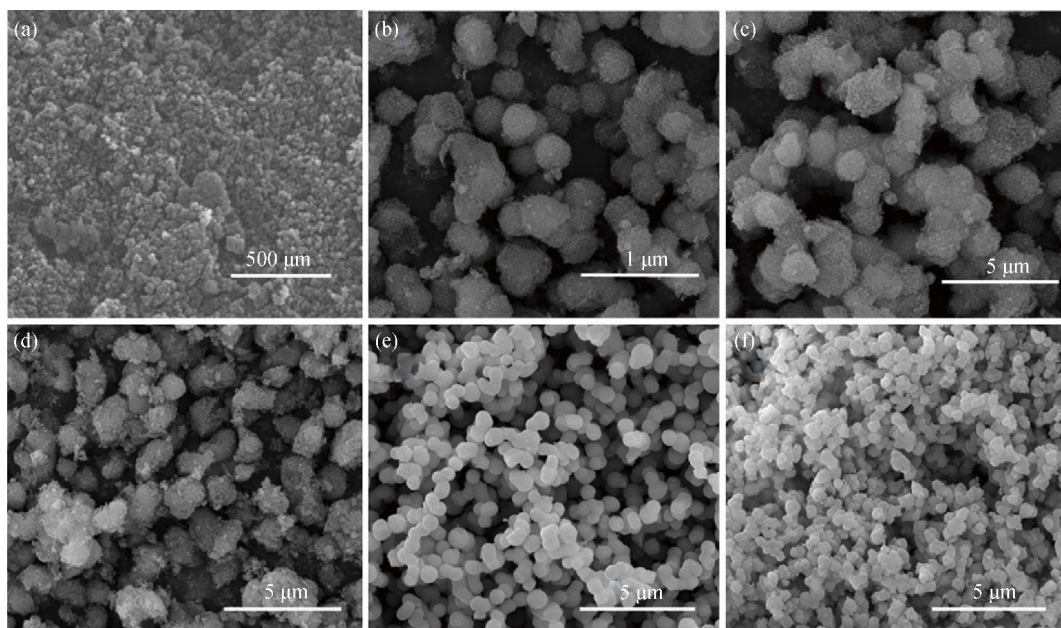


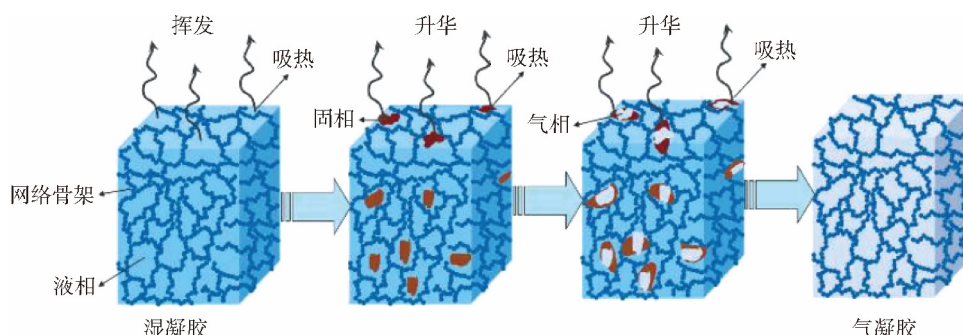
图3 使用不同分子量PEG制备的 Al_2O_3 气凝胶的SEM图: (a) Al_2O_3 ; (b) Al_2O_3 -PEG2000; (c) Al_2O_3 -PEG4000; (d) Al_2O_3 -PEG6000; (e) Al_2O_3 -PEG6000; (f) Al_2O_3 -PEG10000^[24]

采用常压干燥法对设备要求更为简单,避免了超临界干燥高温、高压苛刻的工艺条件,是气凝胶连续性规模化生产的主要方向之一。但是存在溶剂置换费时、溶剂回收困难等,制备出来的气凝胶存在结构强度差、易收缩、比表面低等缺点。

除常压干燥外,真空冷冻干燥法也是一种常用制备气凝胶的干燥方法。真空冷冻干燥技术是将湿凝胶在低温条件下将凝胶孔洞中的非流动性溶剂转变为固态的冰,然后,在真空条件下直接使冰升华,从而得到气凝胶^[25]。真空冷冻干燥技术能够在低温低压条件下把能量较高的气液界面直接转化为

能量较低的气固界面,进一步消除了毛细管力。但是在溶剂转化呈固相时,一般都存在体积变化,形成一定形状的晶体或晶粒,因此凝胶中的网络结构难免受到破坏。真空冷冻干燥法通常得到的氧化铝气凝胶为粉体。

Ren等^[26]提出一种新型有机溶剂升华干燥法(OSSD),用于制备完整块体无机氧化物气凝胶(图4)。该方法使用低表面张力、易升华、高凝固点的有机溶剂(如叔丁醇、乙腈等)替代湿凝胶孔隙内的溶剂,然后在低真空条件下缓慢进行干燥,但是该方法干燥时间较长,气凝胶收缩率高。

图4 OSSD法制备气凝胶的干燥示意图^[26]

综上所述,气凝胶的干燥方法对氧化铝气凝胶的结构和性能影响很大。因此,在实验过程中首先要选用合适的干燥方法,要充分保证气凝胶在干燥过程中凝胶骨架的完整性,防止凝胶骨架破坏,才能够制备出完整块状气凝胶。

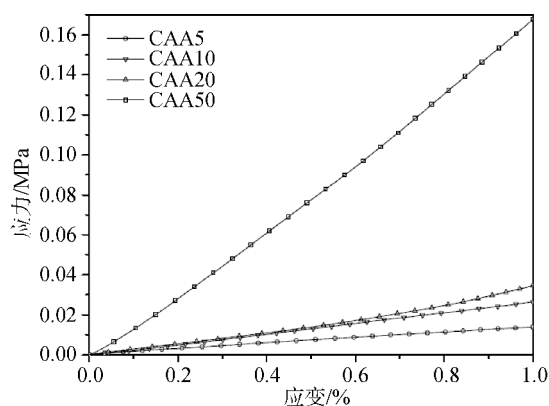
多组分 Al_2O_3 气凝胶材料

Al_2O_3 气凝胶表现出良好的耐高温和稳定性能,在高温隔热方面,特别是在高温催化、航天航空热防护结构中具有广阔的应用前景。然而,在 1000°C 以上 Al_2O_3 气凝胶会发生一系列的相变,形成 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相,导致气凝胶收缩,不利于其在高温下使用。因此, Al_2O_3 气凝胶在高温下使用需要有很好的耐热性能,并且能够在长时间在高温状态下保持高比表面积。研究表明,在 Al_2O_3 气凝胶中引入Si、La、Ba等元素,形成二元或多元的氧化物气凝胶,可以提高 Al_2O_3 气凝胶的高温稳定性。因此,在 Al_2O_3 气凝胶中加入其他组分,形成多组分气凝胶和掺杂气凝胶成为当前国际上研究的热点之一。

James B等^[27]使用仲丁醇铝(ASB)和正硅酸乙酯(TEOS)为前驱体,通过超临界干燥法制备出 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 气凝胶,研究表明在氧化铝气凝胶中引入Si可以在高温($1373\sim 1473\text{ K}$)下抑制 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相的出现。赵惠忠等^[28]以异丙醇铝为前驱体,得到粉末状 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 气凝胶,但是经过 1000°C 热处理后,比表面积仍保持 $289\text{ m}^2/\text{g}$,样品具有较为出色的高温稳定性。Xiaofei Ji等^[29]以 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和TEOS为前驱体,通过常压干燥法制备 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 气凝胶,当Al/Si的摩尔比为3/1时,其比表面积 $481.79\text{ m}^2/\text{g}$,经过 1000°C 热处理后其比表面积为 $226.89\text{ m}^2/\text{g}$,说明Si的引入很

好的抑制了 Al_2O_3 的晶型转变,从而提高了气凝胶的高温稳定性,但是经过常压干燥制备出的气凝胶收缩率高达72%,并没有很好的解决气凝胶干燥时收缩的问题。Jingfei Yang等^[30]以仲丁醇铝(ASB)为前驱体,通过引入 Ti^{4+} 形成Al-O-Ti键,制备得到 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 复合气凝胶,结果表明Ti的存在大大提高了氧化铝气凝胶的热稳定性,复合气凝胶经过 1000°C 热处理之后仍然具有高比表面积,其导热率为 $0.028\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。

由于氧化铝气凝胶力学性能差,为提高其力学性能,许多研究人员引入纤维素(Cellulose),得到 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cellulose}$ 气凝胶(ACA)。Carolina Simón-Herrero等^[31]以仲丁醇铝(ASB)为前驱体,通过加入不同质量分数(0~100%)的羟乙基纤维素(HEC),真空冷冻干燥得到 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cellulose}$ 气凝胶(CAAs)。由于羟乙基纤维素相互作用,可以提高气凝胶的机械性能。此外,当HEC/ASB溶液质量比高时其孔隙率较低,并且具有小孔径的多孔结构。实验表明,纯 Al_2O_3 气凝胶的弹性模量为 0.014 MPa ;当HEC添加量质量分数为100%时,其弹性模量提高到 0.209 MPa (图5)。

图5 使用不同百分比的HEC合成样品的应力-应变曲线^[31]

Al₂O₃-Cellulose气凝胶由于其优异的机械强度,可用于建筑工业等领域。

Al₂O₃气凝胶材料的应用

隔热领域

Al₂O₃气凝胶材料在隔热方面所表现的特殊性质引起了世界各国的关注,许多国家都非常重视Al₂O₃气凝胶及其隔热复合材料的研究。其中,美国Aspen公司在NASA、各军兵种以及国防部高级研究计划署的支持下,对SiO₂-Al₂O₃气凝胶隔热复合材料在航空航天、军事以及民用等方面展开了研究,并且已经取得了许多重要的研究成果。在军工方面主要有:高超声速飞行器的热防护系统、运载火箭燃料低温贮箱及阀门管件保温系统、远程攻击飞行器蜂窝结构热防护系统、新型驱逐舰的船体结构防火墙隔热系统以及陆军的便携式帐篷等^[32]。目前,国防科技大学研制的气凝胶隔热材料和构件主要应用在航天飞行器、导弹等热防护及冲击发动机、军用热电池等保温隔热领域,主要材料体系为纤维增强SiO₂-Al₂O₃气凝胶隔热材料。

催化领域

Al₂O₃气凝胶具有高比表面积、高孔隙率、低密度等特点,并且具有良好的稳定性,具有高选择性,有利于活性组分的分散,使得气凝胶的催化活性高于其他催化剂,是催化剂及催化剂载体的最佳候选材料之一。目前已经有将氧化铝与其他材料复合制备成复合体系,提高气凝胶的比表面积和孔隙率,从而提高其催化效率,例如NiO-Al₂O₃、CuO-Al₂O₃、Cu-ZnO-Al₂O₃、Ni-SiO₂-Al₂O₃等复合体系。其中,CuO-Al₂O₃体系对于催化环戊二烯选择加氢制环戊烯的选择性高达100%;Cu-ZnO-Al₂O₃体系在催化CO₂加氢制备甲醇的应用方面具有极高转化率。

结束语

随着Al₂O₃气凝胶制备技术的进一步发展完善,能够制备出高比表面积、低密度、高孔隙率、高效催化性能以及低热导率的Al₂O₃气凝胶,但是与实际应用还有一定距离,目前高温催化剂及其载体、航天隔热材料乃至高温干燥剂等方面依旧是

Al₂O₃气凝胶的主要应用领域。多组分复合气凝胶仍然是研究的热点,通过引入其他组分,实现Al₂O₃气凝胶结构优化,从而提高Al₂O₃气凝胶的高温热稳定性和机械性能,为探索Al₂O₃复合气凝胶新的应用领域奠定基础。另外,对现有的气凝胶合成工艺进行优化和简化,推动Al₂O₃气凝胶的工业化批量生产也是研究者的努力方向。

参考文献

- [1] Gesser H D, Goswami P C. Aerogels and related porous materials. *Chemical Reviews*, 1989, 89(4): 765
- [2] 沈军,王珏.气凝胶——一种结构可控的新型功能材料.材料科学与工程学报,1994(3): 1
- [3] Yoldas B E. Alumina gels that form porous transparent Al₂O₃. *Journal of Materials Science*, 1975, 10(11): 1856
- [4] 孙继红,范文浩.溶胶—凝胶(Sol—gel)化学及其应用.材料导报,2000,14(4): 25
- [5] Gesser H D, Goswami P C. Aerogels and related porous materials. *Chemical Reviews*, 1989, 89(4): 765
- [6] Mizushima Y, Hori M. Properties of alumina aerogels prepared under different conditions. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1994, 167(1-2): 1
- [7] Hori Y M M. Preparation of heat-resistant alumina aerogels. *Journal of Materials Research*, 1993, 8(11): 2993
- [8] 高庆福,张长瑞,冯坚,等.氧化铝气凝胶制备工艺研究进展//2008年全国功能材料科技与产业高层论坛论文集.天津,2008
- [9] Poco J F, Jr J H S, Hrubesh L W. Synthesis of high porosity, monolithic alumina aerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2001, 285(1-3): 57
- [10] Zu G, Shen J, Zou L, et al. Nano engineering super heat-resistant, strong alumina aerogels. *Chemistry of Materials*, 2013, 25(23): 4757
- [11] Gash A. New sol gel synthetic route to transition and main-group metal oxide aerogels using inorganic salt precursors. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2000, 285(1): 22
- [12] 徐子颀,甘礼华,庞颖聪,等.常压干燥法制备Al₂O₃块状气凝胶.物理化学学报,2005,21(2): 221
- [13] Gao B, Yuan G, Ren L. Polydiacetylene-functionalized alumina aerogels as visually observable sensing materials for detecting VOCs concentration. *Journal of Materials Science*, 2018, 53(9): 6698
- [14] Baumann T F, Gash A E, Chinn S C, et al. Synthesis of high-surface-area alumina aerogels without the use of alkoxide precursors. *Chemistry of Materials*, 2005, 17(2): 395
- [15] Smith D M, Scherer G W, Anderson J M. Shrinkage during drying of silica gel. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1995, 188(3): 191
- [16] Wallace C B. Drying supercritical CO₂ demands care. *Oil Gas J*, 1985, 83(25): 98

- [17] Laudise R A, Jr D W J. Supercritical drying of gels. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1986, 79(1): 155
- [18] Hüsing N, Schubert U. Aerogels—airy materials: chemistry, structure, and properties. *Angewandte Chemie International Edition*, 1998, 37(12): 22
- [19] 胡惠康, 甘礼华, 李光明, 等. 超临界干燥技术. 实验室研究与探索, 2000, 19(2): 33
- [20] Pierre A, Begag R, Pajonk G. Structure and texture of alumina aerogel monoliths made by complexation with ethyl acetoacetate. *Journal of Materials Science*, 1999, 34(20): 4937
- [22] Yang J, Wang Q, Wang T, et al. Facile one-step precursor-to-aerogel synthesis of silica-doped alumina aerogels with high specific surface area at elevated temperatures. *Journal of Porous Materials*, 2016, 24(4): 1
- [23] 徐子颀, 甘礼华, 庞颖聪, 等. 常压干燥法制备 Al_2O_3 块状气凝胶. 物理化学学报, 2005, 21(2): 111
- [24] Mei J, Shao Y, Lu S, et al. Synthesis of Al_2O_3 with tunable pore size for efficient formaldehyde oxidation degradation performance. *Journal of Materials Science*, 2017(1): 1
- [25] Abdelwahed W, Degobert G, Stainmesse S, et al. Freeze-drying of nanoparticles: formulation, process and storage considerations. *Adv Drug Deliv Rev*, 2006, 58(15): 1688
- [26] Ren L, Cui S, Cao F, et al. An easy way to prepare monolithic inorganic oxide aerogels. *Angewandte Chemie*, 2014, 53(38): 10147
- [27] Miller J B, Ko E I. A homogeneously dispersed silica dopant for control of the textural and structural evolution of an alumina aerogel. *Catalysis Today*, 1998, 43(1-2): 51
- [28] 赵惠忠, 计道珺, 雷中兴, 等. Al_2O_3 - SiO_2 纳米复合粉体材料的超临界制备及其性能. 耐火材料, 2003, 37(2): 69
- [29] Ji X F, Zhou Q, Qiu G, et al. Synthesis of an alumina enriched Al_2O_3 - SiO_2 aerogel: reinforcement and ambient pressure drying. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2017, 471: 160
- [30] Yang J F, Wang Q, Wang T. Effects of Ti addition on alumina/titania composite aerogels synthesized by sol-gel process and supercritical ethanol drying. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 2017, 64(8): 978
- [31] Simón-Herrero C, Romero A, Valverde J L, et al. Hydroxyethyl cellulose/alumina-based aerogels as lightweight insulating materials with high mechanical strength. *Journal of Materials Science*, 2018, 53(2): 1556
- [32] Fricke J, Schwab H, Heinemann U. Vacuum insulation panels—exciting thermal properties and most challenging applications. *International Journal of Thermophysics*, 2006, 27(4): 1123

作者简介: 李华鑫(1994—), 女, 汉族, 中国科学院大学材料科学与光电技术学院硕士研究生, 研究方向: 功能材料, E-mail: lihuaxin17@mails.ucas.ac.cn。

指导老师: 向军辉(1970—), 男, 苗族, 中国科学院大学材料科学与光电技术学院, 教授, 博士生导师, 研究方向: 功能材料, E-mail: xiangjh@ucas.edu.cn。

(上接第 26 页)

- [3] 袁改焕, 李恒羽, 王德华. 锆材在核电站的应用及前景. 稀有金属快报, 2007, 25(1): 14
- [4] 白天新, 王剑虹. 锆及锆复合板容器的设计制造. 钛工业进展, 2008, 25(3): 38
- [5] 刘建章. 核结构材料. 北京: 化学工业出版社, 2007: 5
- [6] 苟渊, 李言荣, 陈宏彤, 等. CANDU及RBMK压力管锆合金的氢致延迟断裂研究. 核动力工程, 2004, 10: 439
- [7] 彭剑超, 李强, 刘仁多, 等. Zr-4合金氢化物析出长大的投射电镜原位研究. 稀有金属材料与工程, 2011, 40(8): 1377
- [8] 李晓维, 王增民, 袁改焕, 等. Zr-4薄壁管矫直过程VRM20/30矫直机矫直辊角度的调整. 钛工业进展, 2010, 27(3): 38
- [9] 姚美意. 合金成分及热处理对锆合金腐蚀和吸氢行为影响的研究 [学位论文]. 上海: 上海大学, 2007
- [10] Kearns J J. Terminal solubility and partitioning of hydrogen in the alpha phase of zirconium, Zircaloy-2 and Zircaloy-4. *Journal of Nuclear Materials*, 1967, 22: 297

作者简介: 李启明(1987—), 男, 陕西宝鸡人. 金属材料专业, 主要研究方向: 锆合金材料的压力加工与研究, 现在已经发表论文4篇. E-mail: liqiming0614@163.com。