

# La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂氧化铝气凝胶的制备与耐高温性能

邹文兵, 沈 军, 邹丽萍, 吴 宇, 祖国庆, 王晓栋

(同济大学 上海市特殊人工微结构材料与技术重点实验室, 上海 200092)

**摘 要:** 以仲丁醇铝为前驱体, 采用溶胶-凝胶法结合丙酮-苯胺原位生成水技术, 通过乙醇超临界干燥, 制备出不同含量 (1.5%~12%, 摩尔分数) La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂的氧化铝气凝胶。采用扫描电镜 (SEM)、透射电镜 (TEM)、X 射线衍射 (XRD) 仪、N<sub>2</sub> 吸附分析仪等仪器表征了 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂对氧化铝气凝胶的微结构和耐高温性能的影响。结果表明: La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的引入使氧化铝气凝胶的形貌由球状颗粒向大的片状结构转变。适量的 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂能提高氧化铝气凝胶的比表面积, 9% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂的氧化铝气凝胶比表面积最大。通过 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂, 能够抑制氧化铝晶粒在高温下的生长和  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的相变, 提高氧化铝气凝胶的耐高温性能。1200 °C 热处理后, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂的氧化铝气凝胶仍维持在  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 比表面积为 86.5 m<sup>2</sup>/g, 高于未掺杂的氧化铝气凝胶 (46 m<sup>2</sup>/g)。

**关键词:** La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 气凝胶; 热处理; 相变; 耐高温

中图分类号: TQ427

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S2-099-05

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 气凝胶是由氧化铝纳米颗粒相互聚集而成的纳米多孔材料, 具有高的孔隙率, 高的比表面积, 低的热导率和高催化活性, 在保温隔热和催化领域应用广泛<sup>[1-5]</sup>。但是, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 气凝胶在高温热处理过程中容易开裂和烧结, 比表面积大量丧失, 限制了其在高温领域的应用。

据文献报道, 添加氧化硅、磷酐、氧化镧、氧化钡或 SiC 晶须等添加剂能够提高氧化铝的高温热稳定性<sup>[6]</sup>。目前, 大部分研究是将 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 气凝胶与 SiO<sub>2</sub> 复合<sup>[7-11]</sup>。例如, T. Horiuchi 等<sup>[7]</sup>以异丙醇铝和正硅酸四乙酯为源, 经超临界干燥制备出了硅铝复合气凝胶, 1300 °C 处理后, SiO<sub>2</sub> 有效抑制了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶粒的生长和  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的相变。G. Q. Zu 等<sup>[8]</sup>以仲丁醇铝为源, 通过丙酮-苯胺原位生成水法结合表面修饰技术, 制备出具有核-壳结构的铝硅复合气凝胶, 1300 °C 处理后, 线收缩仅为 4%, 比表面积为 139 m<sup>2</sup>/g。冯坚等<sup>[9]</sup>研究了 Si 含量对硅铝复合气凝胶的结构和性能影响发现, Si 元素的加入改变了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 气凝胶的结构和形貌, 适量的硅抑制了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 气凝胶的相变, 提高了其耐高温性能。此外, 也有一部分工作是往 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 气凝胶中添加稀土元素, 以提高其高温热稳定性<sup>[6,12-14]</sup>。例如, Y. Mizushima 等<sup>[6]</sup>分别往 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 气凝胶中添加氧化镧、氧化钡或 SiC 晶须, 发现都能改善 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 气凝胶的高温稳定性。J. F. Yang 等<sup>[12]</sup>以仲丁醇铝为前驱体, LaCl<sub>3</sub>

为添加剂, 制备了 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂氧化铝气凝胶, 发现 La<sup>+</sup> 的掺杂在氧化铝颗粒表面形成 LaAl<sub>11</sub>O<sub>18</sub>, 抑制了高温下  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的产生。在 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 热稳定机制方面, K. Kumar 等<sup>[15]</sup>指出稀土阳离子直接插入氧化铝过渡晶相 ( $\gamma$ -,  $\theta$ -,  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等) 的晶体间隙位置中, 降低了氧离子空位的浓度, 从而减少了  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的形核点。

本研究以仲丁醇铝为前驱体, 直接以 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末为热稳定添加剂, 通过溶胶-凝胶法结合丙酮-苯胺原位生成水技术制备不同含量的 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂的氧化铝气凝胶。通过 SEM、TEM、XRD、BET 等手段, 对制备的 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂的氧化铝气凝胶的微观结构进行表征。研究 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对氧化铝气凝胶的微观结构和耐高温性能的影响。

## 1 实 验

**主要原料:** 仲丁醇铝 (ASB, 97%)、无水乙醇 (分析纯)、去离子水、浓硝酸 (HNO<sub>3</sub>, 68%)、丙酮 (分析纯)、苯胺 (分析纯)、氧化镧粉末。

**样品制备:** 首先, 将乙醇和去离子水的混合溶液加热至 70 °C, 加入仲丁醇铝, 恒温搅拌至澄清后, 加入不同量的氧化镧粉末, 继续搅拌 5 min, 冷却至室温得到氧化铝溶胶。然后, 加入用乙醇稀释的硝酸溶液, 继续搅拌。最后, 加入丙酮、苯胺的混合溶液, 继续搅拌。其中, 仲丁醇铝、乙醇、去离子水、氧化

收稿日期: 2017-08-15

基金项目: 国家重点研发计划“纳米科技”重点专项 (2017YFA0204600)

作者简介: 邹文兵, 男, 1992 年生, 博士生, 同济大学, 上海 200092, 电话: 021-65986071, E-mail: zouwenbing@tongji.edu.cn

镧、硝酸、丙酮、苯胺的物质的量的比为：1:12:0.6:(0.0075~0.06):0.039:1.4:0.6。待搅拌均匀后，将溶胶倒入模具中静置凝胶。凝胶后，老化 1 d，用无水乙醇替换 3 d，再进行乙醇超临界干燥，即可获得  $\text{La}_2\text{O}_3$  掺杂的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  气凝胶。 $\text{La}_2\text{O}_3$  在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  气凝胶中所占的摩尔分数分别为 0%、1.5%、6%、9% 和 12%，依次标记为 AL0、AL1.5、AL6、AL9 和 AL12。为了研究  $\text{La}_2\text{O}_3$  掺杂氧化铝气凝胶的耐温性能，将样品分别在 800、1200 °C 下热处理 2 h。

样品表征：采用扫描电子显微镜（SEM，XL30FEG，Netherland）和透射电子显微镜（TEM，JEOL-1230）测试样品的微观形貌；利用 X 射线衍射仪（D/MAX2550）测定样品的晶相；通过  $\text{N}_2$  吸附分析仪（Tri-Star 3000，美国）和 BET  $\text{N}_2$  吸附/脱附技术测试样品比表面积和孔径分布。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{La}_2\text{O}_3$ 掺杂对氧化铝气凝胶微观形貌的影响

图 1 为不同含量  $\text{La}_2\text{O}_3$  掺杂氧化铝气凝胶的 SEM 照片。可以看出，未掺杂的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  气凝胶由小的球状纳米颗粒相互聚集形成。随着  $\text{La}_2\text{O}_3$  掺杂量的增加，出现大的片状结构，颗粒堆积更加松散。这说明， $\text{La}_2\text{O}_3$  的引入有助于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米颗粒形成更大的片叶状结构，大孔 (>100 nm) 增多。

图 2 是未掺杂的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  气凝胶和  $\text{La}_2\text{O}_3$  掺杂  $\text{Al}_2\text{O}_3$  气凝胶热处理前后的 TEM 照片。由 TEM 照片可知，未掺杂的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  气凝胶由片状的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  组成，颗粒长

度为 10~80 nm，厚度约为 10 nm。 $\text{La}_2\text{O}_3$  掺杂的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  气凝胶的片状结构更大，长度为 10~180 nm，厚度约为 5 nm。800 °C 处理后，未掺杂的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  气凝胶的颗粒变化不明显， $\text{La}_2\text{O}_3$  掺杂的氧化铝气凝胶变为由薄片状和针状的颗粒组成。1200 °C 处理后，未掺杂的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  气凝胶烧结明显， $\text{La}_2\text{O}_3$  掺杂的氧化铝气凝胶仍保持较松散的网络结构，由尺寸 50~250 nm 的棒状颗粒组成。从电子衍射图可知，未掺杂的氧化铝气凝胶 1200 °C 处理后结晶度更高。这表明， $\text{La}_2\text{O}_3$  掺杂能形成更大、更薄的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  片状结构，具有更好的耐温性能。这与文献中报道的，大的氧化铝片状结构更有利于氧化铝的耐热性的结论是一致的<sup>[8]</sup>。

### 2.2 $\text{La}_2\text{O}_3$ 掺杂对氧化铝气凝胶比表面积的影响

表 1 列出了不同含量  $\text{La}_2\text{O}_3$  掺杂氧化铝气凝胶的比表面积和平均孔径。图 3 为不同含量  $\text{La}_2\text{O}_3$  掺杂氧化铝气凝胶的比表面积和孔径分布。通过图 3a 可以看到：随着  $\text{La}_2\text{O}_3$  掺杂量的增加， $\text{Al}_2\text{O}_3$  气凝胶的比表面积整体呈现先上升再下降趋势，在掺杂量为 9% 时比表面积达到最大，为 365.4  $\text{m}^2/\text{g}$ 。由图 3b 可知， $\text{La}_2\text{O}_3$  掺入后，氧化铝气凝胶的孔径向小孔方向移动，平均孔径由未掺杂的 25.1 nm 减小到 9.7~17.2 nm。这说明适量的  $\text{La}_2\text{O}_3$  掺杂能提高  $\text{Al}_2\text{O}_3$  气凝胶的比表面积，并产生更小的介孔。这与前文中的 SEM 照片（图 1）是符合的， $\text{La}_2\text{O}_3$  的掺杂有助于形成更大的片状结构，初级粒子之间连结得更加紧密，大的介孔减少，小的介孔增多。

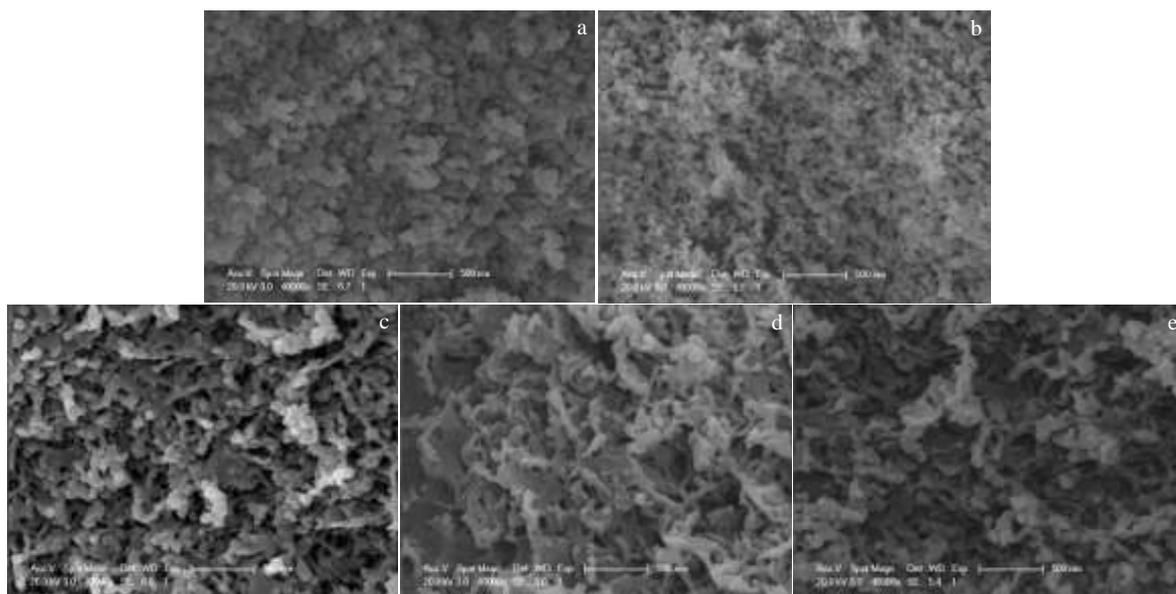


图 1 不同含量  $\text{La}_2\text{O}_3$  掺杂氧化铝气凝胶的 SEM 照片

Fig.1 SEM images of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aerogels doped with different  $\text{La}_2\text{O}_3$  contents: (a) 0%, (b) 1.5%, (c) 6%, (d) 9%, and (e) 12%

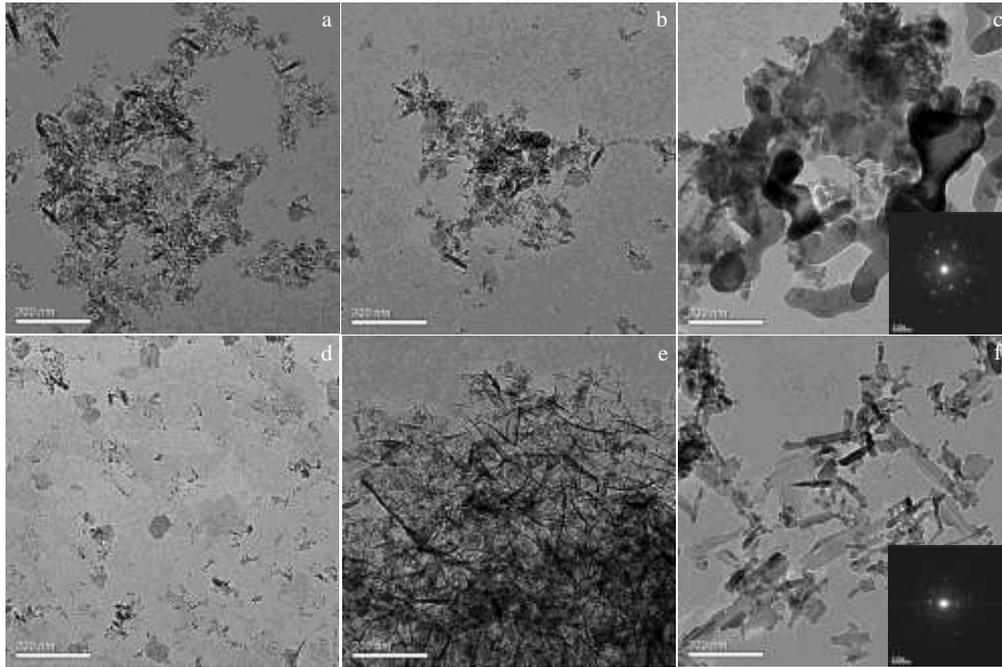


图 2 未掺杂和 9% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂氧化铝气凝胶 800 和 1200 °C 热处理前后的 TEM 照片

Fig.2 TEM images of undoped and 9 mol% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aerogels before and after heat treatment at 800 and 1200 °C: (a) undoped; (b) undoped, 800 °C; (c) undoped, 1200 °C; (d) 9% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped; (e) 9% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped, 800 °C; (f) 9% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped, 1200 °C

表 1 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂氧化铝气凝胶的比表面积和平均孔径

Table 1 Specific surface areas and pore size distributions of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aerogels with different La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents

Sample	Specific surface/m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	Average pore size/nm
AL0	226.4	25.1
AL1.5	212.5	17.2
AL6	312.3	9.7
AL9	365.4	10.2
AL12	224.3	12.1
AL0-800	337.6	26
AL9-800	355.5	19.5
AL0-1200	46	17
AL9-1200	86.5	15

图 4 为未掺杂和 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 气凝胶高温处理后的比表面积变化和孔径分布。可以看出, 800 °C 处理后, 未掺杂的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 气凝胶比表面积上升, 9% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 气凝胶的比表面积无明显变化。气凝胶比表面积在热处理后上升, 主要是由于热处理去除掉干燥后气凝胶中的一些有机物残留, 释放出一些孔隙。这一点可以通过未掺杂的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 气凝胶热处理后的孔径分布(图 4b)可以看出: 800 °C 热处理后, 未掺杂的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 气凝胶的小孔明显增多。1200 °C 处理后, 未掺杂的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 气凝胶的比表面积急剧下降至 46 m<sup>2</sup>/g, 而 9% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 气凝胶的比表面积为 86.5 m<sup>2</sup>/g。这说明, 适量的 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂能提高 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 气凝胶

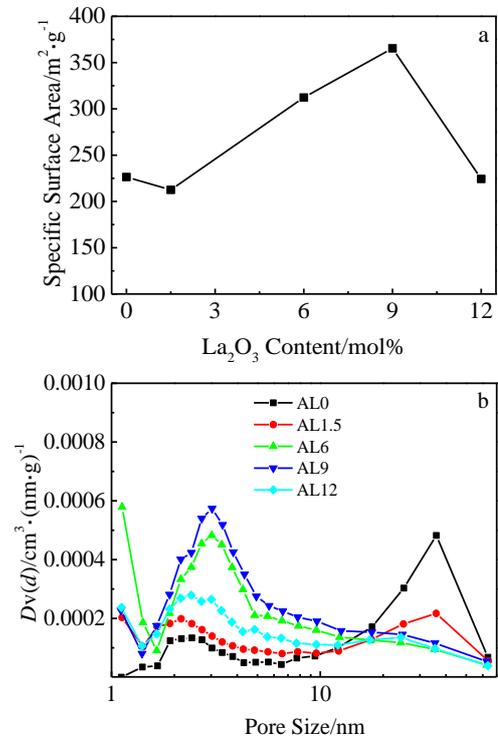


图 3 不同含量 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂氧化铝气凝胶的比表面积和孔径分布

Fig.3 Specific surface areas (a) and pore size distributions (b) of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aerogels with different La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents

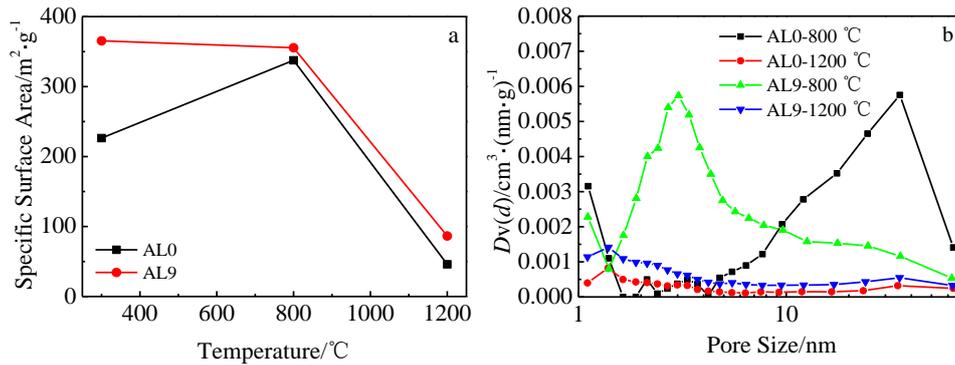


图 4 未掺杂和 9%  $\text{La}_2\text{O}_3$  掺杂氧化铝气凝胶在高温热处理后的比表面积和孔径分布

Fig.4 Specific surface areas (a) and pore size distributions (b) of undoped and 9%  $\text{La}_2\text{O}_3$  doped  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aerogels after heat treatment at high temperature

在高温热处理后的比表面积，提高其耐温性。

### 2.3 $\text{La}_2\text{O}_3$ 掺杂对氧化铝气凝胶晶相转变的影响

图 5 为未掺杂和  $\text{La}_2\text{O}_3$  掺杂氧化铝气凝胶在不同温度下的 XRD 图谱。从图中可以看出，未掺杂氧化铝气凝胶为  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  相 (PDF 10-0425)，800  $^{\circ}\text{C}$  热处理后晶相无明显变化，1200  $^{\circ}\text{C}$  处理后，转变为  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  相 (PDF 46-1212)。9%  $\text{La}_2\text{O}_3$  掺杂的氧化铝气凝胶为勃姆石相，在 800  $^{\circ}\text{C}$  处理后转变为  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  相，1200  $^{\circ}\text{C}$  处理后为  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  相 (PDF 35-0121)，并且有少量

$\text{LaAlO}_3$  相 (PDF 31-0022) 产生。这说明，通过  $\text{La}_2\text{O}_3$  的掺杂，抑制了氧化铝在高温下的相变。原因主要有以下 2 个方面：其一，通过  $\text{La}_2\text{O}_3$  掺杂能获得结晶度好的勃姆石相，而结晶度好的勃姆石能有效阻止氧化铝在高温下的烧结，提高气凝胶的强度和耐热性<sup>[16]</sup>。其二， $\text{La}_2\text{O}_3$  掺杂能够在氧化铝表面产生  $\text{LaAlO}_3$ ，有助于抑制  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的相变，提高  $\text{Al}_2\text{O}_3$  气凝胶高温热处理后的比表面积<sup>[14]</sup>。

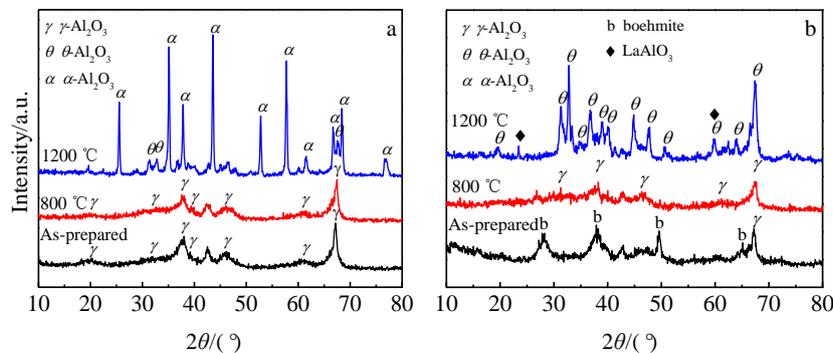


图 5 未掺杂和 9%  $\text{La}_2\text{O}_3$  掺杂氧化铝气凝胶的 XRD 图谱

Fig.5 XRD patterns of undoped (a) and 9%  $\text{La}_2\text{O}_3$  doped  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aerogels (b)

## 3 结 论

1) 以仲丁醇铝为前驱体， $\text{La}_2\text{O}_3$  粉末作为热稳定剂，通过苯胺-丙酮原位生成水溶胶-凝胶法制备出不同含量  $\text{La}_2\text{O}_3$  掺杂的氧化铝气凝胶。研究了  $\text{La}_2\text{O}_3$  掺杂对氧化铝气凝胶微结构和耐高温性能的影响。

2)  $\text{La}_2\text{O}_3$  掺杂能使氧化铝气凝胶形成更大的片叶状  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米颗粒，并使其孔径分布往小孔方向移动。适量的  $\text{La}_2\text{O}_3$  掺杂能提高氧化铝气凝胶的比表面积，

9%  $\text{La}_2\text{O}_3$  掺杂的氧化铝气凝胶比表面积最大。

3) 通过  $\text{La}_2\text{O}_3$  的掺杂，能够抑制氧化铝晶粒在高温下的生长和  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的相变，提高氧化铝气凝胶的耐温性能。1200  $^{\circ}\text{C}$  热处理后，9% $\text{La}_2\text{O}_3$  掺杂的氧化铝气凝胶仍维持在  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，比表面积为  $86.5 \text{ m}^2/\text{g}$ ，高于未掺杂的氧化铝气凝胶 ( $46 \text{ m}^2/\text{g}$ )。

### 参考文献 References

[1] Yoldas B E. *Journal of Materials Science*[J], 1975, 10(11):

- 1856
- [2] Arai H, Machida M. *Applied Catalysis A: General*[J], 1996, 138(2): 161
- [3] Zu G Q, Shen J, Wei X Q *et al. Journal of Non-crystalline Solids*[J], 2011, 357(15): 2903
- [4] Bang Y J, Han S J, Yoo J *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2014, 39(10): 4909
- [5] Mardkhe M K, Huang B, Bartholomew C H *et al. Journal of Porous Materials*[J], 2016, 23(2): 475
- [6] Mizushima Y, Hori M. *Journal of Materials Research*[J], 1993, 8(11): 2993
- [7] Horiuchi T, Osaki T, Sugiyama T *et al. Journal of Non-crystalline Solids*[J], 2001, 291(3): 187
- [8] Zu G Q, Shen J, Wang W Q *et al. Chemistry of Materials*[J], 2014, 26(19): 5761
- [9] Feng Jian(冯 坚), Gao Qingfu(高庆福), Wu Wei(武 伟) *et al. Chinese Journal of Inorganic Chemistry*(无机化学学报)[J], 2009, 25(10): 1758
- [10] Osaki T, Nagashima K, Watari K *et al. Journal of Non-crystalline Solids*[J], 2007, 353(24): 2436
- [11] Aravind P R, Mukundan P, Pillai P K *et al. Microporous and Mesoporous Materials*[J], 2006, 96(1): 14
- [12] Yang J F, Wang Q H, Wang T M *et al. RSC Advances*[J], 2016, 6(31): 26 271
- [13] Kobayashi H, Tadanaga K, Minami T. *Journal of Materials Chemistry*[J], 1998, 8(5): 1241
- [14] Ozawa M, Nishio Y. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2004, 374(1): 397
- [15] Kumar K, Tranto J, Kumar J *et al. Journal of Materials Science Letters*[J], 1996, 15(3): 266
- [16] Zu G Q, Shen J, Zou L P *et al. Chemistry of Materials*[J], 2013, 25(23): 4757

## Fabrication and Thermal Stability of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Doped Alumina Aerogel

Zou Wenbing, Shen Jun, Zou Liping, Wu Yu, Zu Guoqing, Wang Xiaodong

(Shanghai Key Laboratory of Special Artificial Microstructure Materials and Technology, Tongji University, Shanghai 200092, China)

**Abstract:** La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped alumina aerogels with different La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents were prepared using aluminum tri-sec-butoxide as precursor via a sol-gel route combined with acetone-aniline in situ water formation (ISWF) method, followed by supercritical fluid drying. The effect of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on microstructure and thermal stability of alumina aerogels were investigated by SEM, TEM, XRD and N<sub>2</sub> adsorption. The results show that the morphology of alumina aerogels changes from sphere like accumulated to notably sheet like stacked with the doping of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. An appropriate amount of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doping can enhance the specific surface area of alumina aerogels, and the 9 mol% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped aerogel has the largest specific surface area. In addition, the alumina crystal growth and phase transition of the aerogels upon heat treatment are effectively inhibited by La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doping, which significantly improves the thermal stability of the aerogels. After heat treatment at 1200 °C for 2 h, the phase of 9 mol% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped alumina aerogel is still the  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> while that of undoped one is  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and the specific surface area of 9 mol% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped alumina aerogel is 86.5 m<sup>2</sup>/g which is higher than the undoped one (46 m<sup>2</sup>/g).

Key words: La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doping; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aerogel; heat treatment; phase transformation; high temperature resistance

---

Corresponding author: Shen Jun, Ph. D., Professor, Shanghai Key Laboratory of Special Artificial Microstructure Materials and Technology, Tongji University, Shanghai 200092, P. R. China, Tel: 0086-21-65986071, E-mail: shenjun67@tongji.edu.cn