

氧化铝气凝胶的结构、组成调控及其耐温性能

姜震东, 姜勇刚, 赵梦瑶, 冯军宗, 李良军, 胡艺洁, 冯 坚

(国防科技大学空天科学学院, 新型陶瓷纤维及其复合材料重点实验室, 长沙 410073)

摘 要: 氧化铝气凝胶凭借其低热导率、低密度和优于氧化硅气凝胶的耐温性能, 在航空航天高温隔热领域极具潜力。然而, 其高温受热时的相转变、孔结构坍塌和烧结收缩, 制约了其在高温工况下的应用。本文聚焦三大耐温性能调控策略: 结构单元调控、外源组分掺杂和隔离相构筑, 系统综述了近年来提升氧化铝气凝胶耐温性能的研究进展, 并对其未来研究方向进行了展望。

关键词: 氧化铝气凝胶; 耐温隔热性能; 结构单元调控; 隔离相构筑

中图分类号: TB34 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2026)10-3782-13

网络出版时间: 2026-09-01



近年来, 航空航天技术的飞速发展推动飞行器不断向更高马赫数和更长航时方向发展, 由此引发的极端气动热环境对热防护系统的性能提出了前所未有的严苛要求。开发兼具轻质化、优异隔热性能及卓越耐高温性能的新型隔热材料已成为突破更高性能热防护技术瓶颈的关键^[1]。

气凝胶材料因其独特的三维纳米多孔网络结构、极低的气相和固相热传导以及超高孔隙率, 具有超低热导率和显著轻量化的优势, 在隔热领域展现出巨大潜力^[2]。其中, 陶瓷气凝胶具有优异的耐温性和隔热性能。常见的氧化硅气凝胶一般在 800 °C 以上就会发生孔结构破坏^[3]。相比之下, 氧化铝气凝胶使用温度可达 1000 °C, 在维持低热导率的同时, 展现出更优的高温使用潜力^[4, 5]。然而, 氧化铝气凝胶高温受热时的相转变、孔结构坍塌和烧结收缩, 严重制约了其在高温工况下的应用^[6, 7]。因此, 进一步提升氧化铝气凝胶的耐温性能始终是研究者孜孜追求的目标。

近 5 年来, 研究人员基于氧化铝气凝胶的结构单元精细设计、外源组分掺杂以及高温隔离相构筑等 3 项调控策略, 在提升其耐温性能方面取得了显

著进展(图 1)。本文系统梳理了上述 3 项策略在提升氧化铝气凝胶耐温性能方面的研究成果, 深入探讨了其作用机制与提升效果, 并对氧化铝气凝胶耐温性能的发展方向提出了展望。

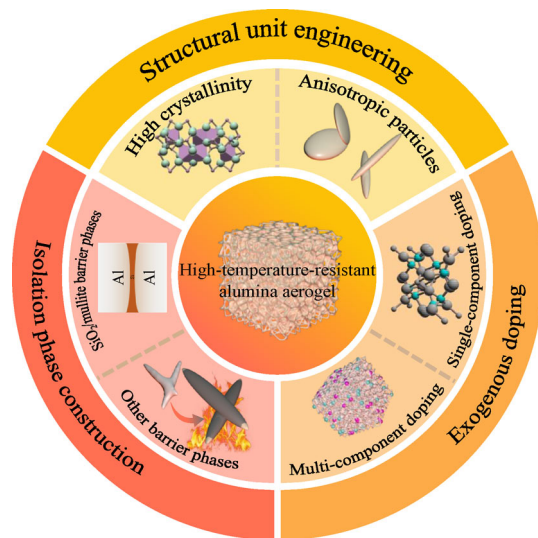


图 1 提升氧化铝气凝胶耐温性能的 3 项调控策略

Fig. 1 Three regulatory strategies for enhancing the temperature resistance of alumina aerogels

收稿日期: 2025-10-30。 修订日期: 2025-11-27。

基金项目: 湖南省自然科学基金项目(2023JJ30632, 2025JJ20045); 国家重点研发计划(2022YFC2204403)。

第一作者: 姜震东(2002), 男, 硕士研究生。

通信作者: 姜勇刚(1979), 男, 博士, 副研究员。

Received date: 2025-10-30. Revised date: 2025-11-27.

First author: JIANG Zhendong (2002-), male, Master candidate.

E-mail: jzd0880@163.com

Correspondent author: JIANG Yonggang (1979-), male, Ph.D., Associate Research Fellow.

E-mail: jygemail@nudt.edu.cn

1 基于结构单元提升氧化铝气凝胶耐温性能

氧化铝气凝胶的基础结构单元作为其网络骨架, 晶型组成和微观结构形貌对其在高温下的抗烧结能力、相变行为具有决定性影响。因此, 对基础结构单元进行精准设计与调控, 是提升氧化铝气凝胶本征耐温性能的首要策略。

1.1 高结晶结构单元

氧化铝存在多种晶相。氧化铝气凝胶在升温过程中, 其结构单元首先经历脱水过程: 由初始的含水相(如拜耳石、拟薄水铝石、勃姆石)或无定型, 转变为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 随后发生系列相变: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \theta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ^[5, 8]。关键在于, 当温度超过 1000 °C 时发生的由过渡相到稳定 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的转变, 伴随着晶体结构从尖晶石型(富含阳离子空位)向密排六方结构的重构, 导致材料密度显著增大, 体积剧烈收缩, 最终引发气凝胶网络结构的坍塌, 使其高温下隔热功能失效^[9, 10]。因此, 有效调控或延缓这一高温相变过程, 是提升氧化铝气凝胶耐温性能的关键。

低结晶度代表了小晶粒尺寸和高表面能, 由低结晶度结构单元组成的氧化铝气凝胶具有较高的能量水平, 在高温下仅需较少的活化能就会转变为 α 相, 因此提高结构单元的结晶度也是提高氧化铝气凝胶耐温性能的重要手段^[11]。Baumann 等^[12]以 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为铝源前驱体, 分别制备了具有无定形球形颗粒结构和具有拟薄水铝石纤维网状结构的两种 Al_2O_3 气凝胶, 发现拟薄水铝石相的气凝胶经 800 °C 热处理 2 h 后仍维持孔结构完整, 比表面积为 $431 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 而无定形颗粒的样品则只有 $289 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

Zou 等^[13]对氧化铝基气凝胶使用部分水解的三仲丁醇铝(ASB)进行改性, 提高了勃姆石的结晶度, 经 1200 °C 热处理 2 h 后比表面积为 $139 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (保留 77%), 1300 °C 热处理后仍为 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$; 未改性气凝胶热处理后的比表面积仅为 $72 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (保留率为 24%), 且在 1300 °C 转变为了 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。作者进一步通过引入莫来石纤维与 TiO_2 颗粒进行复合, 复合材料 1200 °C 热导率为 $0.118 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 展现出良好的高温隔热性能。

Peng 等^[14]则通过水热处理获得结晶良好的勃姆石气凝胶, 具有更大晶体尺寸和更低表面能, 高温下难以发生晶型转变和烧结, 将 α 相转变温度延迟到了 1300 °C, 其高温下的形貌演变如图 2 所

示, 进一步引入硅改性后, α 相转变温度被延迟到 1400 °C 以上, 经 1400 °C 热处理 2 h 后, 仍保留 $60 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的比表面积(保留率为 52%), 与莫来石纤维复合后, 其 1200 °C 热导率为 $0.093 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

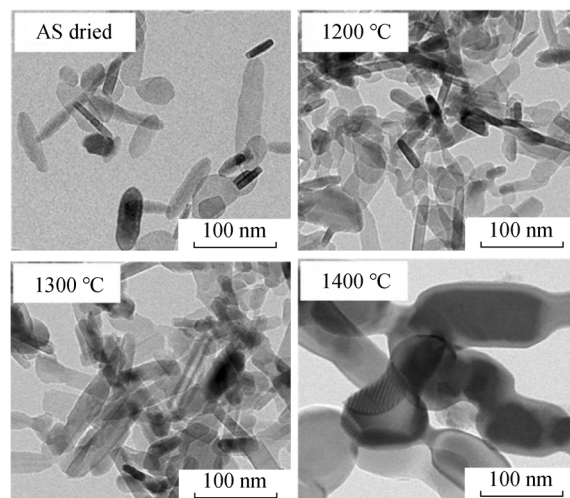


图 2 高温下纯勃姆石气凝胶的形貌演变^[14]

Fig. 2 Morphological evolution of pure boehmite aerogel at elevated temperatures^[14]

1.2 二维片状结构单元

相比于由传统球形颗粒构成的“珍珠串”结构, 由二维片状结构单元构建的气凝胶骨架具有显著的隔热和耐温性能优势, 其各向异性特征可显著延长传热路径, 有助于增强氧化铝气凝胶的隔热性能^[15, 16]; 而更少的颗粒间的颈部连接意味着 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相形核位点的减少, 能有效抑制氧化铝的高温相变。

Pakharukova 等^[17]以异丙醇铝(AIP)为前驱体, 制备了具有二维片状拟薄水铝石微晶的硅掺杂氧化铝气凝胶, 将 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 向 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的转变温度(1100 °C)延迟到 1200 °C, 且仍保留 $64 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的比表面积, 分析认为其独特的片状形貌减少了氧化铝颗粒间的接触点, 从而延缓了 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的形核和生长, 提高了气凝胶的耐温性, 其微观形貌如图 3 所示。

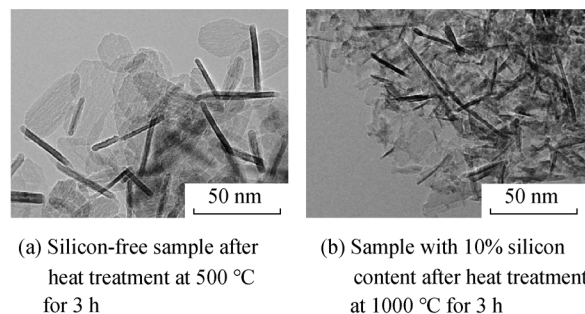


图 3 二维片状拟薄水铝石微晶的 HRTEM 照片^[17]

Fig. 3 HRTEM images of 2D lamellar pseudo-boehmite microcrystals^[17]

Wang 等^[18]开发了一种有机/无机双前驱体交联方法, 分别以 ASB、 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 作为有机前驱体和无机前驱体, 构建了由片状纳米颗粒组成的交联网络结构, 显著提升了氧化铝气凝胶高温耐受性, 经 $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理 2 h 后, 气凝胶仍能保持 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相, 并维持 $105\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的比表面积。

以上工作将具有各向异性的片状氧化铝作为结构单元, 虽然能有效抑制相变, 使气凝胶在 $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 下保持相稳定结构, 但继续升温, 仍不可避免的会形成 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。Ji 等^[19]则另辟蹊径, 选择用最终稳定相 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 作为结构单元, 避免了晶型转变导致的结构收缩和破坏, 通过“糖吹法”制备了 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 纳米片(厚度约 30 nm), 并以硅溶胶为高温黏结剂, 制备了 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 气凝胶, 经 $1600\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理 30 min 后, 线收缩率仅为 3.64%。

1.3 一维棒/纤维状结构单元

相较于二维片状结构, 采用一维棒状或纤维状结构单元构建氧化铝气凝胶骨架, 因其独特的几何形态, 展现出不同的结构特征。这类高长径比的单元倾向于形成更为缠结的三维网络, 其搭接位点数量及性质, 以及由此形成的传热路径和固相接触点分布, 均与片状结构显著不同, 进而显著影响了氧化铝气凝胶的隔热性能与高温相变稳定性^[20]。

Peng 等^[21]利用水热辅助合成了由勃姆石纳米棒构成的氧化铝气凝胶, 在 $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理 2 h 后, 发现 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相转变温度同时得到显著延迟, 且仍保持较高的比表面积($95\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), 表现出优异的热稳定性。Zhang 等^[22]也通过水热处理调节勃姆石纳米棒尺寸, 并结合 SiO_2 纳米颗粒组装成了具有多级孔结构的纳米棒气凝胶, 经 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理 20 min 后, 线收缩率仅为 4.8%。

Liu 等^[23]通过双模板策略, 冷冻干燥制备了以高结晶度的氧化铝纳米棒为结构单元的掺硅氧化铝气凝胶, 气凝胶具有极低密度($0.008\sim 0.028\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)和优异隔热性能(室温热导率为 $0.0246\text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 时为 $0.0949\text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), 经马弗炉 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理 1 h 后, 线收缩率为 14.13%, 微观结构保持完整。

除刚性纳米棒结构外, 采用柔性纤维状单元构筑的氧化铝气凝胶同样展现出良好的耐温性能^[24, 25]。Hayase 等^[26]利用水热处理调节勃姆石的尺寸形貌, 制备得到了由高长径比纤维组成的勃姆石纳米纤维气凝胶, 经 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理后密度为 $0.26\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 比表面积下降至 $140\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。Liu 等^[27]以硅溶胶为高温黏

结剂, 通过凝胶注模和冷冻干燥制备了莫来石纳米纤维气凝胶, 其 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 热导率低至 $0.0734\text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。经 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理 2 h 后, 线收缩率仅为 14%, 且具有极低的密度($0.035\sim 0.049\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$), 微观形貌保存良好, 如图 4 所示。

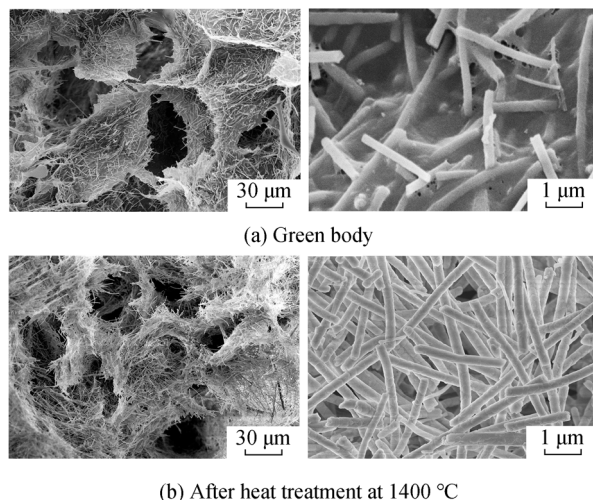


图 4 莫来石纳米纤维气凝胶的 SEM 照片^[27]
Fig. 4 SEM images of mullite nanofiber aerogel^[27]

Wang 等^[28]以 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为铝源前驱体, 采用聚酰亚胺(PI)为模板, 成功制备了具有纳米带状结构的 Al_2O_3 气凝胶, 经 $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理 2 h 后线收缩率仅为 18%, 且比表面积仍高达 $228\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。与传统纳米颗粒结构相比, 纳米带状 Al_2O_3 通过减少传统纳米颗粒间的颈部连接, 有效抑制了高温下的晶相转变和原子迁移, 表现出优异的高温稳定性。

综上所述, 调控氧化铝气凝胶的基本结构单元已被证明是克服其高温应用瓶颈的有效途径。这一策略主要通过 3 方面发挥作用: 1) 提高结构单元的结晶度以降低表面能, 削弱相变驱动力, 实现延缓相变; 2) 构建二维片状或一维棒/纤维状各向异性形貌, 既延长固相传热路径提升隔热性能, 又显著减少了作为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 主要形核位点的颈部连接; 3) 直接采用热力学稳定的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 作为结构单元, 从根本上规避相变引起的体积收缩。为便于直观对比这些策略的实施细节与性能提升效果, 表 1 详细列出了基于结构单元调控策略制备的氧化铝气凝胶及其性能。

2 基于外源组分提升氧化铝气凝胶耐温性能

优化结构单元是提升氧化铝气凝胶本征耐温性的关键切入点。然而, 受限于氧化铝本身的固有性质, 其 α 相转变温度上限仅能提升至 $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 。为突

表 1 基于结构单元调控策略制备的氧化铝气凝胶及其性能

Table 1 Preparation and properties of alumina aerogels *via* structural unit engineering strategies

Precursor	Drying method	Density/(g·cm ⁻³)	S _{BET} /(m ² ·g ⁻¹)&retention	Thermal conductivity/ (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	Morphology	Polymorph	Ref.
Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Ambient-pressure drying	0.092(300 °C) 0.154(1000 °C) 0.198(1200 °C)	519(300 °C) 212&41%(1000 °C) 78&15%(1200 °C)			γ(1200 °C)	[5]
AIP	EtOH	0.110(RT) 0.110(1200 °C)	177(RT) 66&37%(1200 °C)		Plate-like	γ(800 °C) θ(1000 °C) α(1200 °C)	[11]
AlCl ₃ ·6H ₂ O	CO ₂	0.060(RT) 0.100(800 °C)	701(RT) 431&61%(800 °C)		Spherical	γ(800 °C)	[12]
Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	CO ₂	0.135(RT) 0.200(800 °C)	709(RT) 289&41%(800 °C)		Acicular	γ(800 °C)	[12]
ASB(TMEOS)	EtOH	0.139(300 °C)	200(300 °C) 154&77%(1200 °C)	0.065(800 °C) 0.118(1200 °C)	Plate-like	θ(1300 °C)	[13]
AIP(TEOS)	EtOH	0.130–0.370(RT)	115(RT) 60&52%(1400 °C)	0.074(1000 °C) 0.093(1200 °C)	Flat rod-like	θ(1400 °C) α+mullite(1500 °C)	[14]
AIP(TEOS)	IPA		280&62%(1000 °C)		Plate-like	γ(500 °C) δ(800 °C) θ(1000 °C)	[17]
ASB,AlCl ₃ ·6H ₂ O	EtOH	0.230–0.380(RT)	667(RT) 224&34%(1000 °C) 105&16%(1300 °C)	0.040(RT)	Plate-like	γ(500 °C) θ(1300 °C)	[18]
AIP	EtOH		250(300 °C) 95&38%(1300 °C)		Acicular	θ(1300 °C)	[21]
γ-AlOOH	CO ₂	0.146(1400 °C)	79(RT) 45&57%(1400 °C)	0.028(200 °C) 0.089(1200 °C)	Rod-like	γ(1200 °C)	[22]
AIP	Freeze-drying	0.008–0.028(RT)	39&33%(1400 °C)	0.025(RT) 0.095(1000 °C)	Rod-like	θ(1300 °C)	[23]
BNF sol	CO ₂	0.005(RT) 0.260(1100 °C)	382(RT) 140&37%(1100 °C)		Fibrous	γ+δ+θ(1100 °C) α(1300 °C)	[26]
AIP(PHMS)	Freeze-drying	0.049(1400 °C)		0.033(RT) 0.073(1000 °C)	Fibrous	mullite(1400 °C)	[27]
AlCl ₃ ·6H ₂ O	EtOH	0.110(600 °C) 0.145(1000 °C) 0.160(1300 °C)	682(600 °C) 377&55%(1000 °C) 228&33%(1300 °C)	0.037(RT)	Belt-like	γ(600 °C) θ+γ(1300 °C)	[28]

AIP is aluminum isopropoxide; ASB is aluminum tri-sec-butoxide; TEOS is ethyl orthosilicate; TMEOS is trimethylethoxysilane; BNF is boehmite nanofiber; PHMS is polymethylhydrogensiloxane; RT is room temperature; Solvent notation denotes supercritical drying medium, e.g., “EtOH” = ethanol-based supercritical drying.

破这一限制,研究者通过引入外源组分进行改性,采用原位掺杂异质元素(硅、锆、钨、镱、钇等)的手段诱导氧化铝晶格发生畸变,有效阻碍高温下的相变过程,从而显著提升了氧化铝气凝胶的耐温性能。

2.1 单一外源组分掺杂

2.1.1 硅元素掺杂

硅元素是目前氧化铝气凝胶研究中最常见且研究最多的掺杂元素,硅离子会占据 γ-Al₂O₃ 的四面体空位,限制铝离子通过空位的扩散,从而有效抑制氧化铝的晶型转变,增强氧化铝气凝胶的热稳定性^[29–32]。Zhao 等^[33]以 AlCl₃·6H₂O 和正硅酸乙酯(TEOS)为前驱体,在常压

下干燥制备了 SiO₂-Al₂O₃ 气凝胶,具有较低的热导率(0.029 W·m⁻¹·K⁻¹),经 1200 °C 热处理 2 h 后,比表面积为 95.2 m²·g⁻¹。Wu 等^[34]以相同的前驱体经乙醇超临界干燥制备得到了耐温性能更好的 SiO₂-Al₂O₃ 气凝胶,经 1200 °C 热处理 2 h 后仍维持 120 m²·g⁻¹ 的比表面积。

Horiuchi 等^[35]更换铝源为 ASB,制备了含 SiO₂ 的拟薄水铝石气凝胶,经 1300 °C 热处理 5 h 后,氧化铝气凝胶没有发生 α 相转变,且保留有较大的比表面积(80 m²·g⁻¹),热处理温度升至 1400 °C 后才完全转变为 α-Al₂O₃。Li 等^[36]以甲基三乙氧基硅烷(MTES)为硅源,制备得到的 SiO₂-Al₂O₃ 气凝胶表

现出良好的耐温性能和隔热性能: 经 1200 °C 热处理 2 h 后仍保留 $90.67 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的比表面积, 室温热导率为 $0.0232 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。Wang 等^[37]在溶胶-凝胶和超临界干燥过程中, 使用三甲基乙氧基硅烷(TMEOS)对氧化铝气凝胶进行掺杂改性, 制备得到的 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 气凝胶经 1200 °C 热处理 2 h 后几乎无收缩, 且保留 $147 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的比表面积, 而未改性的气凝胶则收缩率高达 45%, 比表面积仅保留 $84 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

此外, 研究还发现硅在抑制氧化铝相变的同时, 还会伴随有调控氧化铝结构单元形貌的功能, 可通过增强氧化铝颗粒的各向异性来提升其耐温性^[38, 39]。Pakharukova 等^[17]制备了一种由厚度约为 1 nm 的超薄拟薄水铝石微晶构建的氧化铝气凝胶, 发现掺硅后, 微晶的各向异性得到提高, 明显延缓了 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的形成。

2.1.2 锆元素掺杂 鉴于氧化锆(ZrO_2)具有高熔点(2700 °C)、高强度及耐腐蚀等特性, 研究者将其选为氧化铝气凝胶的掺杂改性材料, 以提升其耐温性能。氧化锆通过与氧化铝基体形成 Zr-O-Al 键, 可稳定氧化铝晶相结构, 从而有效抑制材料在高温下的相变和烧结倾向。

Zhang 等^[40]使用 AIP 和 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 作为铝源, 引入醋酸锆制备了 $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 纳米纤维膜, 随后, 以 $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ (AHP)作为高温黏结剂, 成功制备出具有片层结构的 $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 纳米纤维气凝胶, 具有较低的室温热导率($0.0322 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), 经 1300 °C 丁烷火焰加热 10 min 后仍结构完整。

Wu 等^[41]以 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为铝源前驱体, 制备了一种由介孔中空微球堆积而成的氧化铝气凝胶, 耐温性较好(1200 °C), 室温热导率为 $0.036 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。Shi 等^[42]在此基础上引入 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, 使得氧化钇稳定氧化锆(YSZ)纳米颗粒填充氧化铝中空微球体的微米级空隙(图 5), 制备得到的 $\text{YSZ-Al}_2\text{O}_3$ 气凝

胶常温热导率降低至 $0.026 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 且表现出良好的热稳定性, 1200 °C 热处理 1 h 后线收缩率为 9.7%。Dong 等^[43]使用静电纺丝技术制备了 $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 纤维气凝胶, 表现出较低的常温热导率 $0.0216 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 且在 1500 °C 下具有良好的热稳定性(热处理 1 h 后, 线收缩率为 12.5%)。

2.1.3 其他元素掺杂 除了硅和锆元素外, 通过原位掺杂镧、铈、钇等其他元素, 使得掺杂离子固溶于氧化铝晶格中, 产生晶格畸变, 或者在晶界处与氧化铝形成稳定第二相, 都能有效阻止向 α 相的转变, 提高氧化铝气凝胶耐温性能。

Yang 等^[44]采用 ASB 和 $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 制备了镧掺杂氧化铝气凝胶, 经 1300 °C 热处理 1 h 后, 气凝胶中未出现 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。Tokudome 等^[45]以 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 为前驱体制备出镧掺杂氧化铝气凝胶, 经 1100 °C 热处理 24 h 后, 仍保留有 $82.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的比表面积。Peng 等^[46]以 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为铝源前驱体, 掺入 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 制备了镧掺杂氧化铝气凝胶, 经马弗炉 1200 °C 热处理 2 h 后, 仍保留有高达 $114 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的比表面积, 而纯氧化铝气凝胶经热处理后仅剩 $19 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的比表面积。均匀分布的镧离子与氧化铝形成镧- β -氧化铝相($\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$)或铝酸镧相(LaAlO_3), 阻碍了 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的形成, 提升了氧化铝气凝胶的耐温性能。

孙雪峰等^[47]以 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为铝源, 添加 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 通过溶胶-凝胶法和超临界干燥制备了锶掺杂氧化铝气凝胶, 发现 Sr 掺杂后形成的 $\text{SrO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ 能明显抑制氧化铝气凝胶的相变, 1200 °C 热处理 3 h 后仍有较高的比表面积 $122 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 比纯氧化铝气凝胶增加了 $113 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

Al-Yassir 等^[48]使用 ASB 和 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 通过溶胶-凝胶法和超临界干燥制备了钇掺杂氧化铝气凝胶, 同样发现了氧化铝的相变延迟现象, 经 1100 °C 热处理后, 比表面积保留 $73 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。此外研究人员也研究了 Ni^[49]、Cr^[50]、Fe^[51]等其他元素的掺杂, 发现对氧化铝气凝胶的耐温性能都有一定提升作用。

2.2 多元组分掺杂

从以上研究可以看出, 单种组分掺杂对氧化铝气凝胶的耐温性能提升显著。在此基础上, 进一步引入多种组分, 以期协同增强其耐温性能^[52]。李智鹏^[53]以 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZrOCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 TEOS 为前驱体, 环氧丙烷(PO)为促凝剂, 通过溶胶-凝胶法和乙醇超临界干燥制备了 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 三元复合气凝

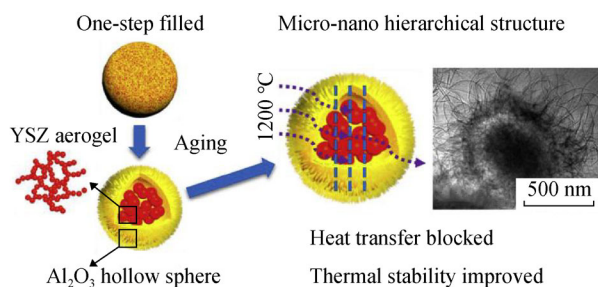


图 5 YSZ- Al_2O_3 气凝胶的合成示意图及其微观形貌^[42]

Fig. 5 Synthesis schematic and microstructure of YSZ- Al_2O_3 aerogel^[42]

胶, 红外表征发现气凝胶中存在 Al—O—Si 和 Al—O—Zr 键, 这使得 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的形成延后了 $200\text{ }^\circ\text{C}$, 经 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理后, 比表面积从 $507\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 降为 $338\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 保留率高达 67%。

刘旭华^[54]以 $\text{AlCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、TEOS 为前驱体, PO 为促凝剂, 分别引入钛源 (TiCl_4) 和锆源 ($\text{ZrOCl}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$), 制备了 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—TiO}_2$ 气凝胶 (AST) 和 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—ZrO}_2$ 气凝胶 (ASZ), $800\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理后, AST 和 ASZ 的比表面积分别为 $496\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $541\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 而 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ 气凝胶则只有 $332\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。刘铸汉^[55]进一步添加 $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 制备了 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—MgO—ZrO}_2$ 四元复合气凝胶, 经 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 热处

理后, 比表面积为 $84.44\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。

Chen 等^[56]在硅掺杂氧化铝纳米棒气凝胶基础上, 引入钛源, 在气凝胶上原位生成 TiO_2 纳米棒, 制备了具有各向异性和层次化结构的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2$ 纳米棒气凝胶 (图 6), 能耐受高达 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 的高温 (热处理 2 h 后线收缩率仅为 5.32%), 并具有优异的高温隔热性能 ($1100\text{ }^\circ\text{C}$ 热导率为 $0.069\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)。高温条件下, Al_2O_3 不仅和 SiO_2 形成稳定的莫来石相, 还与 TiO_2 形成 Al_2TiO_5 相, 这种相变有效提高了材料的耐温性; 另外, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2$ 纳米棒的各向异性和层次化结构为气凝胶骨架提供了良好的机械支撑, 减小了纳米棒的滑动和聚集, 从而保持了其多孔结构。

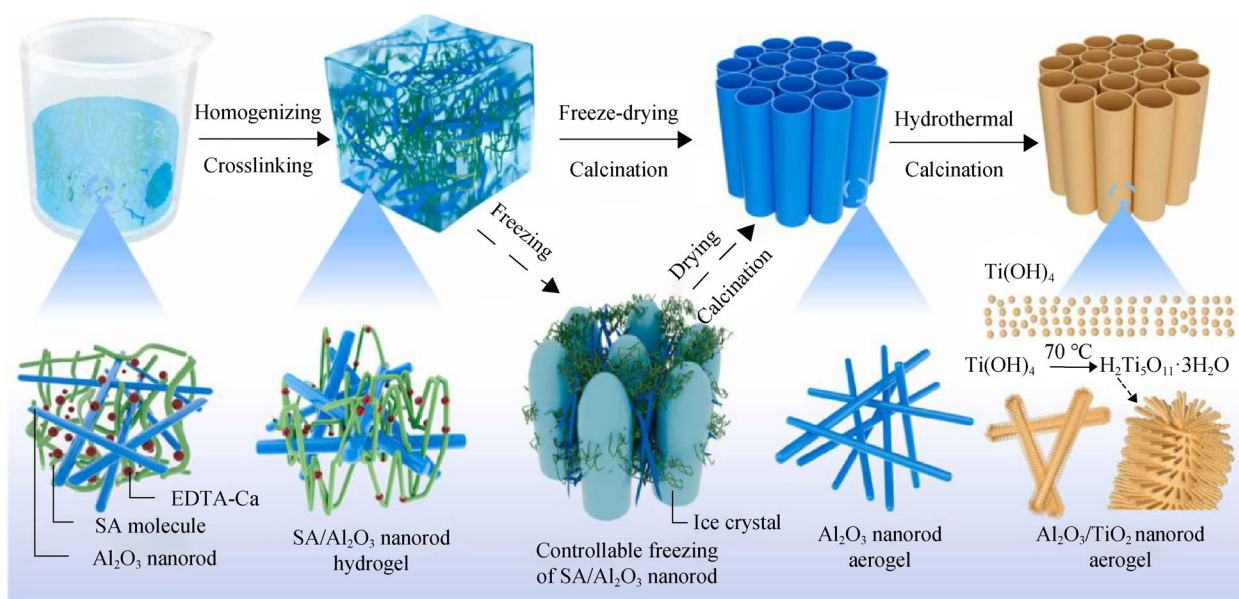


图 6 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2$ 纳米棒气凝胶的制备流程^[56]

Fig. 6 Fabrication process of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2$ nanorod aerogel^[56]

Ji 等^[57]通过化学发泡法制备了莫来石纳米片, 并在其表面用 TiO_2 纳米棒进行修饰, 以硅溶胶为高温黏结剂组装制备了莫来石纳米片/ TiO_2 纳米棒/ SiO_2 复合气凝胶, 具有优异的耐温性能, 经 $1500\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理 30 min 后线收缩率仅为 2%。Yu 等^[58]、Zhang 等^[59]分别在石英纤维和莫来石纤维表面原位生长 TiO_2 纳米棒, 制备得到的气凝胶都具有 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 的耐温性能。

上述研究表明, 外源组分掺杂是克服纯氧化铝气凝胶高温烧结瓶颈的有效途径, 显著增强了其热稳定性。其改性原理可以总结为以下 3 个方面: 1) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 容易在颈部等空位浓度大的位置形核^[35], 而掺杂元素通过侵入氧化铝晶格中, 占据 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的四面体空位, 降低空位浓度, 能抑制 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的

形成; 2) 掺杂元素还能调节氧化铝纳米颗粒形貌, 增强其各向异性, 以减少氧化铝颗粒的颈部接触, 从而抑制氧化铝的 α 相变; 3) 掺杂元素可在氧化铝表层与 Al 形成稳固化学键 (如 Al—O—Si), 从而抑制 Al 原子的表面扩散, 并且在高温下与之形成的掺杂诱导的复合氧化物相 (如莫来石相、铝酸钡相等), 消耗掉一部分 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

表 2 系统梳理了基于外源组分掺杂制备的氧化铝气凝胶及其性能, 给出了不同外源组分所采用的制备方法及其对应的性能优化效果。

3 基于隔离相提升氧化铝气凝胶耐温性能

实验结果表明, 尽管基于结构单元调控和外源组分掺杂的方法可在一定程度上抑制氧化铝气凝胶

表 2 基于外源组分掺杂制备的氧化铝气凝胶及其性能
Table 2 Preparation and properties of alumina aerogels via exogenous doping

Aluminum source	Doping element	Drying method	Density/(g·cm ⁻³)	S _{BET} /(m ² ·g ⁻¹)&retention	Linear shrinkage/%	Thermal conductivity/(W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	Ref.
AlCl ₃ ·6H ₂ O	Si	EtOH	0.053	513(RT) 120&23%(1200 °C) 26&5%(1300 °C)	40.0(1200 °C)		[34]
ASB	Si	EtOH		300(1100 °C) 80&27%(1300 °C) 40&13%(1400 °C)			[35]
ASB	Si	EtOH	0.220	640(260 °C) 91&14%(1200 °C)		0.0232(800 °C)	[36]
ASB	Si	EtOH	0.130	237(300 °C) 147&62%(1200 °C)	~0(1200 °C)	0.1800(1000 °C)	[37]
AlCl ₃ ·6H ₂ O, AIP	Zr	Freeze-drying				0.0322(RT)	[40]
AlCl ₃ ·6H ₂ O	Zr	EtOH	0.150	413(RT) 27&7%(1200 °C)	9.7(1200 °C)	0.0260(RT) 0.0320(1200 °C)	[42]
AIP ₂ AlCl ₃ ·6H ₂ O, Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Zr		>0.003	14(RT) 4&29%(1200 °C)	12.5(1500 °C)	0.0216(RT) ~0.0260(1300 °C)	[43]
ASB	La	EtOH		801(RT) 202&25%(1000 °C) 58&7%(1200 °C)			[44]
AlCl ₃ ·6H ₂ O	La	CO ₂		83&14%(1100 °C)			[45]
Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	La	EtOH		114&21%(1200 °C)			[46]
AlCl ₃ ·6H ₂ O	Sr	EtOH	0.210–0.420	350(500 °C) 241&69%(1000 °C) 122&35%(1200 °C)			[47]
ASB	Y	EtOH	0.330–0.360	319(750 °C) 136&43%(1000 °C) 73&23%(1100 °C)			[48]
AlCl ₃ ·6H ₂ O	Si, Zr	EtOH	0.030–0.080	507(RT) 338&67%(1000 °C)	~17.0(1000 °C) ~21.0(1200 °C)		[53]
AlCl ₃ ·6H ₂ O	Si, Ti	CO ₂	0.130	736(RT) 496&67%(800 °C)			[54]
AlCl ₃ ·6H ₂ O	Si, Mg, Zr	EtOH		597(RT) 359&60%(1000 °C) 84&14%(1200 °C)		0.1300(1000 °C)	[55]
Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Si, Ti	Freeze-drying	0.140		5.3(1400 °C)	0.0310(RT) 0.0690(1100 °C)	[56]
Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Si, Ti	Freeze-drying	~0.140		2.0(1500 °C)	0.0356(RT) 0.1180(1000 °C)	[57]
AlCl ₃ ·6H ₂ O	Si, Ti	EtOH	0.300	790(RT) 351&44%(1100 °C)	1.6(1200 °C)	0.0260(200 °C) 0.0710(1100 °C)	[58]

的晶型转变过程，但在高温条件下，其最终仍不可避免地会转变为热力学稳定的 α -Al₂O₃。由于 α -Al₂O₃ 具有较高的烧结活性，在接近 1300 °C 时即发生显著烧结^[60]，这是制约氧化铝气凝胶耐高温性能提升(>1300 °C)的关键。因此，突破该耐温极限的核心问题在于有效抑制 α -Al₂O₃ 的烧结行为，一个直接且有效的策略是：主动构筑隔离相，阻断 α -Al₂O₃ 颗粒间的直接接触，从而抑制其高温下的晶粒长大和颗粒烧结。基于此思路，研究者提出了“封

装”策略，即通过主动构筑 SiO₂、莫来石、SiOC 等隔离相对氧化铝结构单元进行表面包覆，物理阻断颗粒间的接触与物质迁移途径，最终实现抑制烧结、提升材料耐温性能的目标。

3.1 SiO₂ 隔离相

研究表明，偏聚态 Si 在 α -Al₂O₃ 晶界芯部形成亚单分子的吸附层，通过位点阻塞或溶质拖曳机制抑制了晶界主导的物质迁移，因此 SiO₂ 能显著抑制 Al₂O₃ 的晶界扩散和晶界迁移，减缓烧结^[61, 62]。

Yu 等^[63]将 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 湿凝胶置于含 TEOS 的乙醇溶液中进行 SiO_2 沉积, 使 SiO_2 均匀包覆于气凝胶颗粒表面及其颈部连接处。该策略有效抑制了高温下的颗粒黏性流动, 显著提升了氧化铝气凝胶的热稳定性: 经 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理 2 h 后, 比表面积仍高达 $124.2\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 室温热导率为 $0.0295\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

Zu 等^[64]通过乙酸-苯胺原位水形成法、超临界流体改性和六甲基二硅氮烷(HMDS)气相改性制备了兼具高强度和优异耐温性的 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 气凝胶, 常温热导率为 $0.031\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。如图 7 所示, 为 HMDS 气相改性机理, HMDS 与材料表面羟基反应形成的甲基硅氧基团可在 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 分解为 SiO_2 纳

米颗粒, 均匀包覆于 Al_2O_3 表面, 该包覆层有效抑制了高温下 Al_2O_3 晶粒的长大, 显著提升了材料的抗烧结能力。经 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理 2 h 后, 材料的收缩率仅为 1% 和 5%, 对应比表面积仍保持 $166\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 与 $136\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。

3.2 莫来石隔离相

莫来石是氧化铝-二氧化硅体系中的一种稳定化合物, 熔点高达 $1850\text{ }^\circ\text{C}$, 在高温含氧条件下热稳定性良好且无多晶转变; 同时, 由于其难以发生硅铝离子扩散和抗晶格位错滑移的特性, 莫来石具有优异的高温抗蠕变性能^[65, 66], 主动构造莫来石隔离相能有效抑制氧化铝颗粒间的烧结。

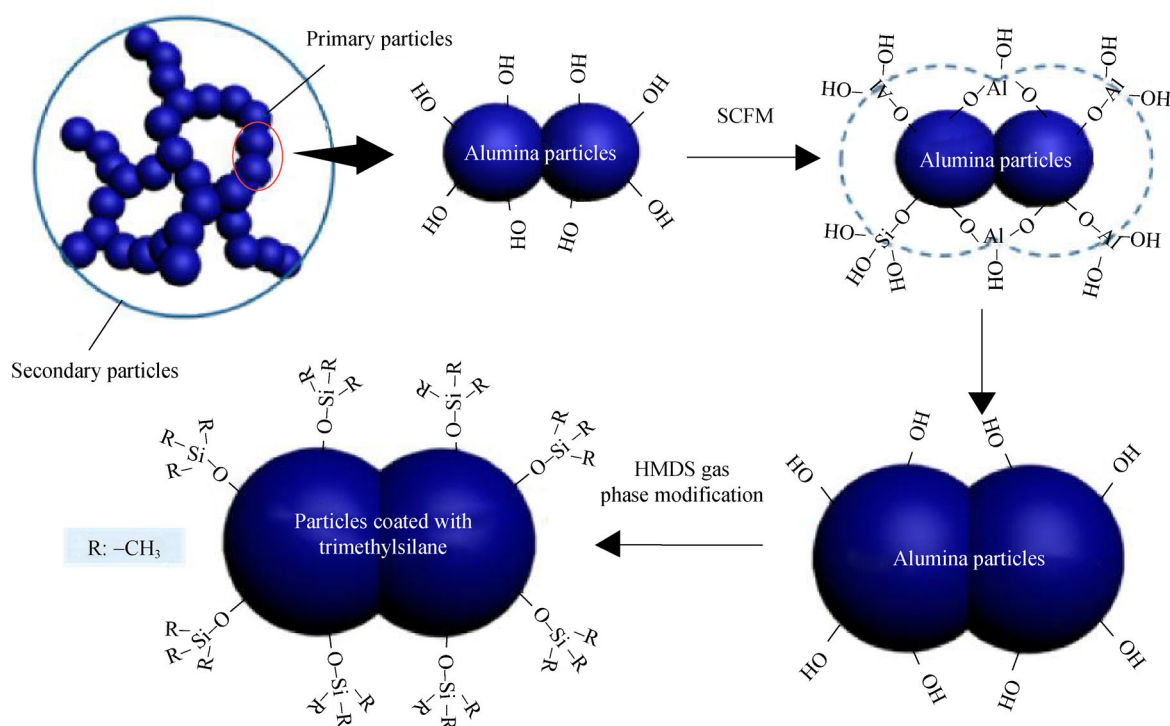


图 7 氧化铝颗粒 HMDS 气相改性机理^[64]

Fig. 7 HMDS vapor modification mechanism of alumina particles^[64]

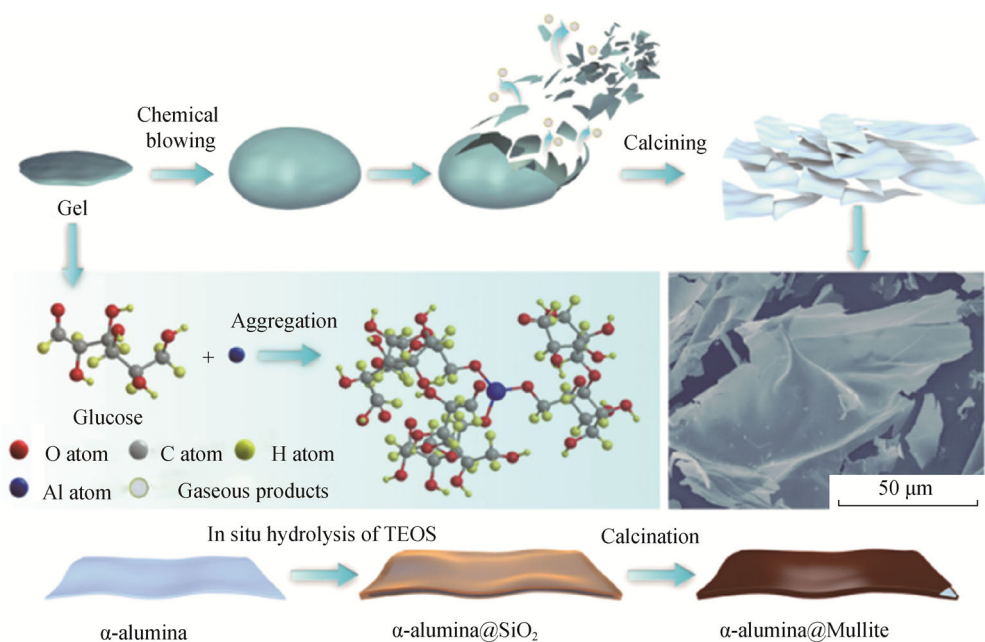
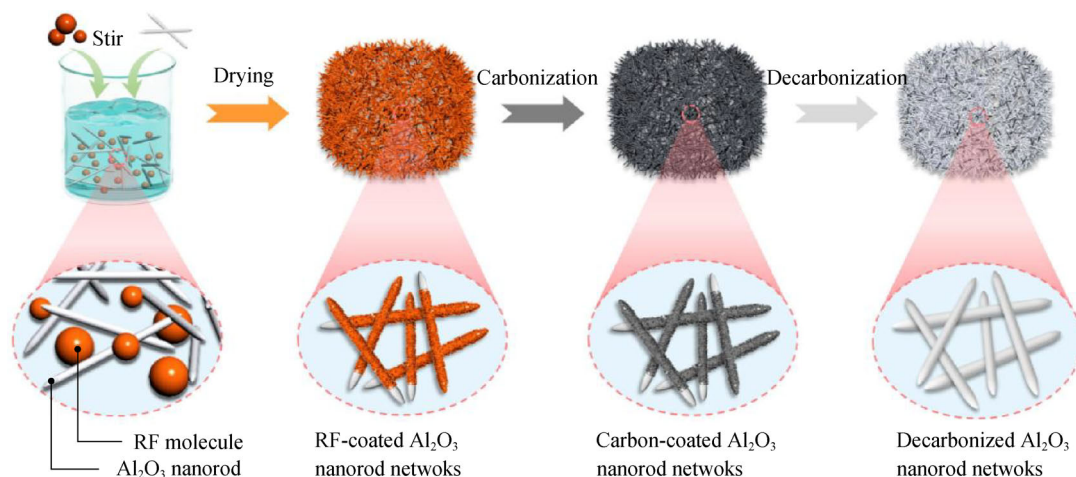
Peng 等^[67]以 ASB 为铝源前驱体, 通过溶胶-凝胶法, 制备出了耐温性高达 $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 的 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 气凝胶, 经 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理 2 h 后, SiO_2 与 Al_2O_3 形成均匀分布的莫来石颗粒, 在氧化铝颗粒间起隔离作用, 抑制颗粒间的“颈缩”和晶粒长大, 使得材料仍保有 $120.6\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 的比表面积。

Ji 等^[19]通过在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 纳米片上沉积二氧化硅涂层并高温煅烧, 构建了 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{@莫来石核壳结构}$ 的组装单元(图 8), 由此制备得到的气凝胶经 $1600\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理 30 min 后, 线收缩率仅为 2.77%, 室温热导率为 $0.032\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。研究表明, 莫来石对

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的完整包裹, 形成了物理和化学上的隔离层, 有效抑制了高温下氧化铝的晶粒生长以及 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 之间的接触烧结。

3.3 其他隔离相

You 等^[60]通过在氧化铝纳米棒溶液中引入三甲氧基硅烷(MTMS), 经过 Ar 气氛下高温煅烧, 制备了由无定形 SiOC 涂层包覆的莫来石气凝胶, 在 $1500\text{ }^\circ\text{C}$ 下热处理 30 min, 线收缩率仅为 0.72%。其优异耐温性一方面得益于莫来石的固有稳定性, 另一方面则是 SiOC 涂层的隔离保护作用: SiOC 在高温下氧化形成 SiO_2 物理隔离层, 抑制颗粒的接触

图 8 Al_2O_3 @莫来石核壳组装单元的制备流程^[19]Fig. 8 Fabrication process of Al_2O_3 @mullite core-shell building units^[19]图 9 碳层包覆 Al_2O_3 纳米棒气凝胶的制备流程^[68]Fig. 9 Preparation procedure of carbon-coated Al_2O_3 nanorod aerogel^[68]

烧结，此外由于其自生长特性，还能在高温下形成 SiC 纳米线填充孔隙，维持网络结构稳定及气凝胶的隔热性能。

Liu^[68]提出了一种碳层包覆策略，制备了具有低密度、超高温稳定性和优异隔热性能的碳层包覆 Al_2O_3 纳米棒气凝胶(图 9)，能在 Ar 气氛中耐受高达 $1500\text{ }^\circ\text{C}$ 的高温(比表面积为 $98.26\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)，在空气气氛下也能耐受 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ (比表面积为 $29.0\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)，且 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 热导率仅为 $0.065\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。该研究认为，碳层形成过程中产生的各向同性收缩力挤压氧化铝晶格，有效抑制了 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 到 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的转变，并且形成的碳层将 Al_2O_3 纳米棒相互隔

离，有效防止了高温下颗粒的烧结和团聚，这种相变抑制和烧结隔离的双重作用赋予了其优异的耐温性能。

可见，通过主动构筑隔离相包覆氧化铝颗粒，可从物理与化学双重层面有效抑制高温烧结：一方面， SiO_2 、 SiOC 或碳层包覆于 Al_2O_3 颗粒表面，阻断颗粒间的直接接触，从而抑制晶界扩散与颈部生长；另一方面，高温下生成的莫来石隔离相不仅提供物理屏障，还能与 Al_2O_3 反应生成稳定的界面产物，进一步消耗活性 Al^{3+} 并强化骨架结构。表 3 系统梳理了上述研究中涉及的关键制备方法及其所得气凝胶的主要性能。

表 3 基于构筑隔离相策略制备的氧化铝气凝胶及其性能
Table 3 Preparation and properties of alumina aerogels via isolation phase construction

Aluminum source	Isolation phase	Drying method	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ & retention	Linear shrinkage/%	Thermal conductivity/($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	Ref.
$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	SiO_2	EtOH	524(600 °C) 384&73%(1000 °C) 124&24%(1200 °C)		0.0295(RT)	[63]
ASB	SiO_2	EtOH	317(RT) 136&43%(1300 °C)	5.0(1300 °C)	0.0310(RT)	[64]
ASB	Mullite	EtOH	576(800 °C) 121&21%(1200 °C) 66&11%(1300 °C)			[67]
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Mullite	Freeze-drying		2.8(1600 °C)	0.0320(RT)	[19]
AIP	SiOC	CO_2		0.7(1500 °C)	0.0531(RT) 0.0851(1500 °C)	[60]
AIP	C	CO_2	98&79%(1500 °C, Ar)		0.0370(RT) 0.0650(1200 °C)	[68]

4 结论和展望

通过聚焦结构单元精细设计(如提高结晶度、构建二维片状和一维棒状结构)、外源组分掺杂(如 Si、Zr、La 等)以及高温隔离相构筑(如 SiO_2 、莫来石、SiOC 等)三项核心策略,氧化铝气凝胶的耐高温性能取得了显著突破,其短时使用温度已从 1000 °C 提升至 1600 °C,同时较好地维持了低热导率与低密度的优势,为应对极端气动热环境提供了更优的材料选择。未来耐高温氧化铝气凝胶材料的研究应重点关注以下方向:

1) 突破耐温性能极限:探索将结构单元精细设计、外源组分掺杂和高温隔离相策略结合使用,例如设计具有核壳异质结构的结构单元,受热时形成热力学高温稳定相,进一步突破氧化铝气凝胶的耐温极限,并深入探究其耐温机制。

2) 协同提升热力性能:氧化铝气凝胶本征力学强度低,且在高温下因辐射传热剧增,严重削弱实际隔热效能。可通过引入低热导率陶瓷纤维作为增强骨架,并复合红外遮光组分来抑制高温辐射传热,在维持超低热导率的同时,协同提升力学强度。

3) 智能驱动性能优化:结合分子动力学、相场模拟与机器学习等方法,从原子尺度解析元素掺杂、界面反应对氧化铝气凝胶耐温性能的影响,实现模拟与实验有机结合,为设计能耐更高温度的氧化铝气凝胶提供理论支撑。

参考文献:

[1] GLASS D. Ceramic matrix composite (CMC) thermal protection systems (TPS) and hot structures for hypersonic vehicles[C]//15th AIAA International Space Planes and Hypersonic Systems and

Technologies Conference. Dayton, Ohio. Reston, Virginia: AIAA, 2008: 2682.

- [2] 乐弦, 陈俊勇, 李华鑫, 等. 气凝胶材料的结构强化研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(4): 681–691.
LE Xian, CHEN Junyong, LI Huaxin, et al. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(4): 681–691.
- [3] 艾素芬, 孙言, 雷尧飞, 等. 低密度气凝胶的高温结构变化及其耐温性研究[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2019, 46(1): 63–68.
AI Sufen, SUN Yan, LEI Yaofei, et al. J Beijing Univ Chem Technol Nat Sci Ed, 2019, 46(1): 63–68.
- [4] POCO J F, SATCHEL J H, HRUBESH L W. Synthesis of high porosity, monolithic alumina aerogels[J]. J Non Cryst Solids, 2001, 285(1–3): 57–63.
- [5] WAGLE R, YOO J K. Preparation of highly porous Al_2O_3 aerogel by one-step solvent-exchange and ambient-pressure drying[J]. Int J Appl Ceram Technol, 2020, 17(3): 1201–1212.
- [6] 彭飞, 姜勇刚, 冯坚, 等. 耐高温氧化铝气凝胶隔热复合材料研究进展[J]. 无机材料学报, 2021, 36(7): 673–684.
PENG Fei, JIANG Yonggang, FENG Jian, et al. J Inorg Mater, 2021, 36(7): 673–684.
- [7] 许晴, 王昕悦, 蔡伟杰, 等. 耐高温隔热氧化物气凝胶研究进展[J]. 化学进展, 2024, 36(10): 1520–1540.
XU Qing, WANG Xinyue, CAI Weijie, et al. Prog Chem, 2024, 36(10): 1520–1540.
- [8] KOVARIK L, BOWDEN M, ANDERSEN A, et al. Quantification of high-temperature transition Al_2O_3 and their phase transformations[J]. Angew Chem, 2020, 132(48): 21903–21911.
- [9] HUANG Y C, PENG X, CHEN X Q. The mechanism of θ - to α - Al_2O_3 phase transformation[J]. J Alloys Compd, 2021, 863: 158666.
- [10] CUI Shuo, WU Li'ang, TAN Junwen, et al. Rare Met Mater Eng, 2012, 41(S3): 467–470.
- [11] KIM S W, IWAMOTO S, INOUE M. Novel synthesis method of alumina having a large pore-volume[J]. Top Catal, 2010, 53(7–10): 535–542.
- [12] BAUMANN T F, GASH A E, CHINN S C, et al. Synthesis of high-surface-area alumina aerogels without the use of alkoxide precursors[J]. Chem Mater, 2005, 17(2): 395–401.
- [13] ZOU W B, WANG X D, WU Y, et al. Highly thermally stable alumina-based aerogels modified by partially hydrolyzed aluminum tri-sec-butoxide[J]. J Sol-Gel Sci Technol, 2017, 84(3): 507–514.

- [14] PENG F, JIANG Y G, FENG J, et al. Novel silica-modified boehmite aerogels and fiber-reinforced insulation composites with ultra-high thermal stability and low thermal conductivity[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2022, 42(14): 6684–6702.
- [15] 朱振. 定向层状氧化铝气凝胶的制备及其红外反射改性研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2021.
ZHU Zhen. Preparation of oriented layered alumina aerogels and their modification of infrared reflection[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2021.
- [16] 黄睿名, 姜勇刚, 柳凤琦, 等. 氧化物气凝胶高温红外改性研究[J]. *化学进展*, 2024, 36(2): 234–243.
HUANG Ruiming, JIANG Yonggang, LIU Fengqi, et al. *Prog Chem*, 2024, 36(2): 234–243.
- [17] PAKHARUKOVA V P, SHALYGIN A S, GERASIMOV E Y, et al. Structure and morphology evolution of silica-modified pseudoboehmite aerogels during heat treatment[J]. *J Solid State Chem*, 2016, 233: 294–302.
- [18] WANG X D, TIAN Y L, YU C L, et al. Organic/inorganic double-precursor cross-linked alumina aerogel with high specific surface area and high-temperature resistance[J]. *Ceram Int*, 2022, 48(12): 17261–17269.
- [19] JI Q Y, ZHANG L, JIAO X L, et al. Alpha Al_2O_3 nanosheet-based biphasic aerogels with high-temperature resistance up to 1600 °C[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2023, 15(5): 6848–6858.
- [20] 周粮. 勃姆石纳米棒的水热合成及其气凝胶的制备与性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2019.
ZHOU Liang. Study on hydrothermal synthesis of boehmite nanorods and the fabrication and properties of boehmite nanorods aerogels[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2019.
- [21] PENG F, JIANG Y G, LIU F Q, et al. Hydrothermal assisted synthesis of heat resistant, well-crystallized aerogels constructed by boehmite nano rods[J]. *Ceram Int*, 2022, 48(11): 16232–16240.
- [22] ZHANG E S, ZHANG W L, LV T, et al. Insulating and robust ceramic nanorod aerogels with high-temperature resistance over 1400 °C[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(17): 20548–20558.
- [23] LIU F Q, JIANG Y G, FENG J Z, et al. Dual template strategy to prepare ultralight and high-temperature resistant ceramic nanorod aerogels for efficient thermal insulation[J]. *Ceram Int*, 2023, 49(14): 22677–22689.
- [24] LIU F Q, HE C B, JIANG Y G, et al. Ultralight ceramic fiber aerogel for high-temperature thermal superinsulation[J]. *Nanomaterials*, 2023, 13(8): 1305.
- [25] ZHOU T P, HE L B, ZHEN Y, et al. Superstrong lightweight aerogel with supercontinuous layer by surface reaction[J]. *Adv Mater*, 2025, 37(10): 2418083.
- [26] HAYASE G, NONOMURA K, HASEGAWA G, et al. Ultralow-density, transparent, superamphiphobic boehmite nanofiber aerogels and their alumina derivatives[J]. *Chem Mater*, 2015, 27(1): 3–5.
- [27] LIU R L, DONG X, XIE S T, et al. Ultralight, thermal insulating, and high-temperature-resistant mullite-based nanofibrous aerogels[J]. *Chem Eng J*, 2019, 360: 464–472.
- [28] WANG X D, WANG Y J, ZHANG Z, et al. Strong and ultrahigh temperature-resistant metal oxide nanobelt aerogels[J]. *Adv Funct Mater*, 2025, 35(5): 2414592.
- [29] MILLER J B, KO E I. A homogeneously dispersed silica dopant for control of the textural and structural evolution of an alumina aerogel[J]. *Catal Today*, 1998, 43(1–2): 51–67.
- [30] HORIUCHI T, CHEN L Y, OSAKI T, et al. A novel alumina catalyst support with high thermal stability derived from silica-modified alumina aerogel[J]. *Catal Lett*, 1999, 58(2–3): 89–92.
- [31] OSAKI T, NAGASHIMA K, WATARI K, et al. Silica-doped alumina cryogels with high thermal stability[J]. *J Non Cryst Solids*, 2007, 353(24–25): 2436–2442.
- [32] 何飞, 赫晓东, 李垚. 无机盐和有机醇盐制备 Al_2O_3 干凝胶[J]. *硅酸盐学报*, 2006, 34(9): 1093–1097.
HE Fei, HE Xiaodong, LI Yao. *J Chin Ceram Soc*, 2006, 34(9): 1093–1097.
- [33] ZHAO W P, JI Y C, PANG Y F, et al. Preparation of Al_2O_3 - SiO_2 aerogel by ambient pressure drying for thermal insulation application[J]. *J Porous Mater*, 2023, 30(5): 1753–1761.
- [34] WU X D, SHAO G F, CUI S, et al. Synthesis of a novel Al_2O_3 - SiO_2 composite aerogel with high specific surface area at elevated temperatures using inexpensive inorganic salt of aluminum[J]. *Ceram Int*, 2016, 42(1): 874–882.
- [35] HORIUCHI T, OSAKI T, SUGIYAMA T, et al. Maintenance of large surface area of alumina heated at elevated temperatures above 1300 °C by preparing silica-containing pseudoboehmite aerogel[J]. *J Non Cryst Solids*, 2001, 291(3): 187–198.
- [36] LI G Q, HU L, ZHANG K, et al. Synthesis of Al_2O_3 - SiO_2 aerogels with low thermal conductivity and high strength by methyltriethoxysilane as a silica precursor[J]. *J Sol-Gel Sci Technol*, 2023, 108(1): 35–46.
- [37] WANG W Q, ZHANG Z H, ZU G Q, et al. Trimethylethoxysilane-modified super heat-resistant alumina aerogels for high-temperature thermal insulation and adsorption applications[J]. *RSC Adv*, 2014, 4(97): 54864–54871.
- [38] WU X D, SHAO G F, SHEN X D, et al. Novel Al_2O_3 - SiO_2 composite aerogels with high specific surface area at elevated temperatures with different alumina/silica molar ratios prepared by a non-alkoxide sol-gel method[J]. *RSC Adv*, 2016, 6(7): 5611–5620.
- [39] 冯坚, 高庆福, 武伟, 等. 硅含量对 Al_2O_3 - SiO_2 气凝胶结构和性能的影响[J]. *无机化学学报*, 2009, 25(10): 1758–1763.
FENG Jian, GAO Qingfu, WU Wei, et al. *Chin J Inorg Chem*, 2009, 25(10): 1758–1763.
- [40] ZHANG X X, WANG F, DOU L Y, et al. Ultrastrong, superelastic, and lamellar multiarch structured ZrO_2 - Al_2O_3 nanofibrous aerogels with high-temperature resistance over 1300 °C[J]. *ACS Nano*, 2020, 14(11): 15616–15625.
- [41] WU L, QIAO X, CUI S, et al. Synthesis of monolithic aerogel-like alumina *via* the accumulation of mesoporous hollow microspheres[J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2015, 202: 234–240.
- [42] SHI Z Y, GAO H B, WANG X Q, et al. One-step synthesis of monolithic micro-nano yttria stabilized ZrO_2 - Al_2O_3 composite aerogel[J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2018, 259: 26–32.
- [43] DONG S L, MACIEJEWSKA B, MILLAR R, et al. 3D Electrospinning of Al_2O_3 / ZrO_2 fibrous aerogels for multipurpose thermal insulation[J]. *Adv Compos Hybrid Mater*, 2023, 6(5): 186.
- [44] YANG J F, WANG Q H, WANG T M, et al. Rapid preparation process, structure and thermal stability of lanthanum doped alumina aerogels with a high specific surface area[J]. *RSC Adv*, 2016, 6(31): 26271–26279.
- [45] TOKUDOME Y, NAKANISHI K, HANADA T. Effect of La addition on thermal microstructural evolution of macroporous alumina monolith prepared from ionic precursors[J]. *J Ceram Soc Japan*, 2009, 117(1363): 351–355.
- [46] PENG F, JIANG Y G, FENG J, et al. Foreign element doping and thermal stability of alumina aerogels[J]. *J Am Ceram Soc*, 2022, 105(3): 2288–2299.

- [47] 孙雪峰, 吴玉胜, 李来时, 等. 锶掺杂对氧化铝气凝胶高温热稳定性的影响[J]. 功能材料, 2018, 49(9): 9078–9081.
SUN Xuefeng, WU Yusheng, LI Laishi, et al. J Funct Mater, 2018, 49(9): 9078–9081.
- [48] AL-YASSIR N, LE VAN M. Thermal stability of alumina aerogel doped with yttrium oxide, used as a catalyst support for the thermocatalytic cracking (TCC) process: An investigation of its textural and structural properties[J]. Appl Catal A Gen, 2007, 317(2): 275–283.
- [49] LI X A, HE H, CUI S M, et al. Synthesis and characterization of the monolithic NiO–Al₂O₃ Aerogels[J]. ECS J Solid State Sci Technol, 2016, 5(2): N1–N3.
- [50] GAO B Y, YAO C, MAO L Q. Loose porous Cr₂O₃–Al₂O₃ aerogels with lightweight, flame retardancy, and rapid cooling properties: Fabrication and mechanism analysis[J]. J Taiwan Inst Chem Eng, 2022, 134: 104300.
- [51] REN L L, LI X A, CUI S M. Synthesis of monolithic Fe₂O₃–Al₂O₃ Composite aerogels via organic solvent sublimation drying[J]. J Nanomater, 2016, 2016: 8135043.
- [52] 朱召贤, 王飞, 姚鸿俊, 等. 遮光剂掺杂 Al₂O₃–SiO₂ 气凝胶/莫来石纤维毡复合材料的高温隔热性能研究[J]. 无机材料学报, 2018, 33(9): 969–975.
ZHU Zhaoxian, WANG Fei, YAO Hongjun, et al. J Inorg Mater, 2018, 33(9): 969–975.
- [53] 李智鹏. 氧化铝: 氧化硅: 氧化锆三元复合气凝胶的制备和表征[D]. 北京: 北京化工大学, 2014.
LI Zhipeng. Preparation and characterization of alumina-silica-zirconia ternary composite aerogels[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2014.
- [54] 刘旭华. Al₂O₃–SiO₂ 气凝胶及其高温隔热复合材料的制备与性能研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2016.
LIU Xuhua. Preparation and properties of Al₂O₃–SiO₂ aerogels and resultant composites for thermal insulation[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2016.
- [55] 刘铸汉. SiO₂/Al₂O₃/MgO/ZrO₂ 四元复合气凝胶的制备和表征[D]. 北京: 北京化工大学, 2020.
LIU Zhuhan. Preparation and characterization of SiO₂/Al₂O₃/MgO/ZrO₂ composite aerogels[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2020.
- [56] CHEN Z W, SU D, ZHU W X, et al. Anisotropic and hierarchical biphasic nanorod ceramic aerogels with thermal radiation shielded, high strength and exceptional stability for thermal superinsulation[J]. J Eur Ceram Soc, 2024, 44(10): 5710–5721.
- [57] JI Q Y, CHEN Z Z, XING S C, et al. Mullite nanosheet/titania nanorod/silica composite aerogels for high-temperature thermal insulation[J]. ACS Appl Nano Mater, 2023, 6(18): 17218–17228.
- [58] YU H J, TONG Z W, ZHANG B J, et al. Thermal radiation shielded, high strength, fire resistant fiber/nanorod/aerogel composites fabricated by *in-situ* growth of TiO₂ nanorods for thermal insulation[J]. Chem Eng J, 2021, 418: 129342.
- [59] ZHANG B J, LIU Y, WU Q X, et al. Super-insulating, ultralight and high-strength mullite-based nanofiber composite aerogels[J]. J Eur Ceram Soc, 2022, 42(13): 5995–6004.
- [60] YOU Q, WU Z Y, LI Y J, et al. Amorphous SiOC-coated submicron mullite aerogels with excellent thermal and structural stability up to 1500 °C[J]. J Eur Ceram Soc, 2025, 45(4): 117079.
- [61] LI L, YANG H B, SUN X, et al. Influence of SiO₂ addition on the sintering behavior and kinetics of fine-sized α -Al₂O₃ nanoparticles[J]. Ceram Int, 2023, 49(13): 22187–22196.
- [62] YANG J F, WANG Q H, WANG T M, et al. Facile one-step precursor-to-aerogel synthesis of silica-doped alumina aerogels with high specific surface area at elevated temperatures[J]. J Porous Mater, 2017, 24(4): 889–897.
- [63] YU H J, TONG Z W, YUE S, et al. Effect of SiO₂ deposition on thermal stability of Al₂O₃–SiO₂ aerogel[J]. J Eur Ceram Soc, 2021, 41(1): 580–589.
- [64] ZU G Q, SHEN J, ZOU L P, et al. Nanoengineering super heat-resistant, strong alumina aerogels[J]. Chem Mater, 2013, 25(23): 4757–4764.
- [65] SCHNEIDER H, FISCHER R X, SCHREUER J. Mullite: Crystal structure and related properties[J]. J Am Ceram Soc, 2015, 98(10): 2948–2967.
- [66] CIVIDANES L S, CAMPOS T M B, RODRIGUES L A, et al. Review of mullite synthesis routes by sol–gel method[J]. J Sol-Gel Sci Technol, 2010, 55(1): 111–125.
- [67] PENG F, JIANG Y G, FENG J Z, et al. A facile method to fabricate monolithic alumina–silica aerogels with high surface areas and good mechanical properties[J]. J Eur Ceram Soc, 2020, 40(6): 2480–2488.
- [68] LIU F Q, HE C B, JIANG Y G, et al. Carbon layer encapsulation strategy for designing multifunctional core-shell nanorod aerogels as high-temperature thermal superinsulators[J]. Chem Eng J, 2023, 455: 140502.

作者贡献声明:

姜震东: 论文构思、撰写初稿、调查研究、数据管理、分析/综合数据并推导结论、绘制图表
姜勇刚: 论文构思、监督指导、项目管理、获取资助、审阅与修订
赵梦瑶: 调查研究、数据管理、绘制图表
冯军宗: 审阅与修订
李良军: 审阅与修订
胡艺洁: 审阅与修订
冯 坚: 获取资助、项目管理、监督指导、审阅与修订

Structure and Composition Engineering of Alumina Aerogels for Enhanced Thermal Stability

JIANG Zhendong, JIANG Yonggang, ZHAO Mengyao, FENG Junzong, LI Liangjun, HU Yijie, FENG Jian
(Science and Technology on Advanced Ceramic Fibers and Composites Laboratory, College of Aerospace Science and Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Extended Abstract

Driven by the rapid development of hypersonic vehicles and long-duration spacecraft, increasingly severe aerothermal

environments have imposed unprecedented demands on thermal protection systems, requiring novel thermal insulation materials that combine low density, ultralow thermal conductivity, and excellent high-temperature durability. Aerogels, with their three-dimensional nanoporous networks, ultrahigh porosity, and suppressed solid- and gas-phase heat transport, are promising candidates for thermal protection applications. Among them, conventional silica aerogels, despite their excellent insulating properties, are typically limited to service temperatures below 800 °C due to structural densification and performance degradation at elevated temperatures. In contrast, alumina aerogels can operate above 1000 °C while maintaining low thermal conductivity and demonstrating superior high-temperature stability, making them a focal point in the field of high-temperature thermal insulation.

However, alumina aerogels still face serious challenges under high-temperature conditions. During heating, alumina undergoes successive phase transitions; in particular, above approximately 1000 °C, the transformation to thermodynamically stable α -Al₂O₃ involves reconstruction from a cation-vacancy-rich spinel-like structure to a close-packed corundum structure. This transition causes rapid densification, substantial volumetric shrinkage, and particle sintering. As a result, the specific surface area and porosity collapse rapidly, causing the thermal insulation performance to deteriorate sharply at high temperatures, which severely restricts practical application.

To address these issues, recent efforts to improve the high-temperature performance of alumina aerogels can be grouped into three main strategies: 1) structural-unit engineering, in which highly crystalline or anisotropic building blocks are designed to enhance the thermal stability of the aerogel skeleton; 2) extrinsic doping, in which elements such as Si, Ti, Zr, and La are introduced to suppress the nucleation and grain growth of α -Al₂O₃; and 3) isolation phase construction, in which thermally stable secondary phases are formed between alumina particles to retard sintering after phase transformation. This review summarizes recent progress in these three strategies, analyzes of their underlying mechanisms, and discusses future directions for developing alumina aerogels with higher temperature resistance.

Summary and prospects This review systematically summarizes recent advances in enhancing the temperature resistance of alumina aerogels through three key strategies: structural-unit engineering, extrinsic doping, and isolation phase construction. These approaches have effectively delayed alumina phase transformation and suppressed high-temperature sintering, increasing the short-term service temperature from approximately 1000 °C to as high as 1600 °C while maintaining low thermal conductivity and structural integrity at elevated temperatures. However, for applications requiring higher temperatures and longer exposure times, future research should prioritize multiscale synergistic design, infrared opacification, mechanical reinforcement, and deeper investigation of the microscopic mechanisms of high-temperature phase transformation and sintering. Integrating the integration of emerging technologies such as multiscale simulation and artificial intelligence is expected to accelerate the development of alumina aerogels that simultaneously achieve ultrahigh-temperature structural stability and durable thermal insulation functionality.

Keywords alumina aerogels; temperature-resistant thermal insulation; structural-unit engineering; isolation phase construction