

文章编号:1007-8924(2008)05-0023-05

粒径分布对氧化铝多孔支撑体孔结构的影响

丁贯保, 漆虹, 邢卫红*

(南京工业大学 膜科学技术研究所, 省部共建材料化学工程教育部重点实验室, 南京 210009)

摘要: 采用中位粒径(D_{50})分别为 $(20 \pm 2) \mu\text{m}$ 、 $(15 \pm 2) \mu\text{m}$ 、 $(10 \pm 2) \mu\text{m}$ 的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体为原料, 通过调整其粒径分布, 考察了粒径分布参数 δ 的变化对片状支撑体孔结构的影响. 研究表明, 在本研究的三种中位粒径(D_{50})下, 当 $\delta < 4.0$ 时, 随 δ 值的增大, 支撑体的孔隙率由40%下降到30%左右; 当 $\delta > 4.0$ 以后, 支撑体的孔隙率基本稳定在28%. 对于采用中位粒径分别为 $(20 \pm 2) \mu\text{m}$ 和 $(15 \pm 2) \mu\text{m}$ 的原料制备的支撑体, 当 $\delta < 3.0$ 时, 随 δ 值的增大, 支撑体的平均孔径分别从 $3.5 \mu\text{m}$ 减小到 $1.1 \mu\text{m}$, 从 $2.0 \mu\text{m}$ 减小到 $1.3 \mu\text{m}$; 而对 D_{50} 为 $(10 \pm 2) \mu\text{m}$ 的原料制备的支撑体, δ 在 $1.5 \sim 8.0$ 范围内变化时, 支撑体的平均孔径基本稳定在 $0.8 \mu\text{m}$. 采用中位粒径 D_{50} 为 $(20 \pm 2) \mu\text{m}$ 、 $(15 \pm 2) \mu\text{m}$ 、 $(10 \pm 2) \mu\text{m}$ 的三种原料制备的支撑体, 随 δ 值的增大, 其孔径分布变窄, 最可几分布峰高变高, 分布向小孔径方向移动.

关键词: 无机膜; 多孔支撑体; 氧化铝; 粒径分布

中图分类号: TB484.5 **文献标识码:** A

无机膜由于具有化学稳定性好、机械强度大、耐酸碱腐蚀性能优异等优点, 目前在化工、冶金、食品和医药等领域得到广泛应用^[1-3]. 其中, 应用最广泛的是多孔陶瓷膜, 占无机膜市场份额的80%以上. 多孔陶瓷膜一般是由支撑体层、过渡层和膜层组成的非对称结构, 其中支撑体层为膜层提供必要的机械强度, 另外还必须具备较高的孔隙率($>30\%$)、较大的平均孔径($1 \sim 15 \mu\text{m}$)和优异的耐酸碱腐蚀等性能. 支撑体的性能好坏直接影响后续膜的制备和性能.

目前国外商品化的陶瓷膜, 其支撑体以 Al_2O_3 材质为主, 且 Al_2O_3 含量 $>99\%$. 制备采用的技术路线是利用初始平均粒径为 $30 \mu\text{m}$ 左右、单分散的水热合成氧化铝, 通过超高温(约 1800°C)烧结后制备得到的^[4]. 由于涉及技术关键, 国外关于支撑体制备的报道多见于专利. 就国内而言, 由于氧化铝原料生产技术水平限制, 目前还没有性能稳定的、专门用于多孔陶瓷膜支撑体制备的氧化铝原料的工业

化生产报道.

性能优异的氧化铝多孔陶瓷支撑体制备的关键在于原料种类及其粒径分布的选择. 而目前关于多孔陶瓷支撑体的研究大多集中在原料配方组成、烧成制度、成型方法等因素对支撑体性能的影响等方面^[5-7], 缺乏将原料性质(平均粒径及其粒径分布)与支撑体性能进行定量关联的研究. 因此, 本文借鉴Das等人^[8]研究原料粒径分布与氧化铝微孔膜性能之间关系的思路, 以不同粒径分布的 Al_2O_3 为原料, 采用压制成型的方法制备出片状多孔陶瓷支撑体, 考察 Al_2O_3 原料粒径分布的变化对氧化铝多孔支撑体孔结构性能的影响. 为通过原料的性质定量预测多孔支撑体的孔结构奠定基础.

1 实验部分

1.1 原料表征

通过调整不同粒径 Al_2O_3 在原料中的比例, 得到不同粒径分布的 Al_2O_3 原料. 采用激光粒度仪

收稿日期: 2007-03-01; 修改稿收到日期: 2007-04-10

基金项目: 国家基础研究计划(973项目, 2003CB615700); 国家自然科学基金重点项目(20436030); 江苏省高校自然科学基金研究计划(04KJB530043)

作者简介: 丁贯保(1978-), 男, 安徽马鞍山人, 硕士研究生. * 联系人, E-mail: xingwh@njut.edu.cn

(Mastersizer 2000, Malvern Instrument Co., Ltd. UK)测定其粒径分布,结果如图 1 所示.图 1 中的数

字为粉体编号及对应所制备的支撑体的编号,下同.

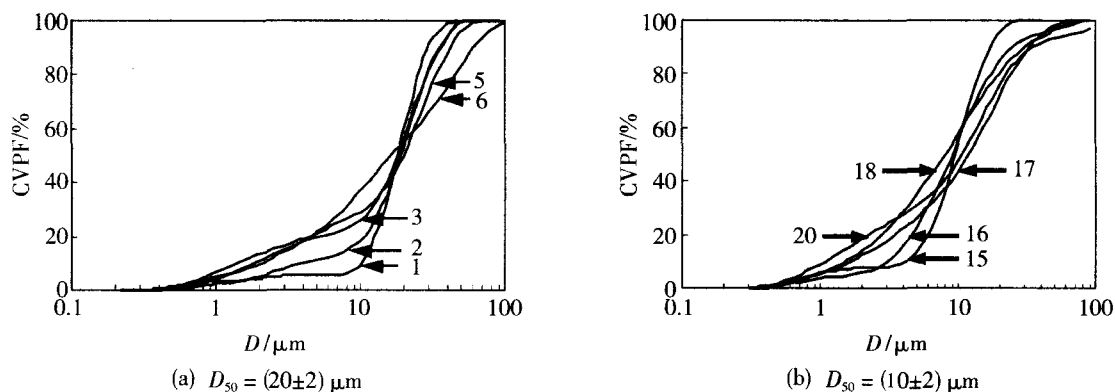


图 1 不同氧化铝粉体的粒径分布

Fig. 1 Particle size distribution of different alumina powders

本文借鉴 Allen^[9]描述颗粒粒径的方法来表征不同粉体的粒径分布,如下式所示.

$$\delta = \text{CVPF}(75) / \text{CVPF}(25)$$

式中, CVPF(75) 累积分布为 75% 对应粉体的粒径, 计为 D_{75} ; CVPF(25) 累积分布为 25% 对应粉体的

粒径, 计为 D_{25} . CVPF^[10] (Cumulative Volume Percent Finer) 表示小于某颗粒粒径的累积体积百分数.

不同 Al_2O_3 原料的粒径分布的具体表征结果如表 1 所示.

表 1 不同 Al_2O_3 原料的粒径分布情况及制备支撑体的结构参数

Table 1 Particle size distribution of different alumina powders and structure parameter of different supports

原料中位粒径范围/ μm	原料/支撑体编号	中位粒径 ($D_{50}/\mu\text{m}$)	CVPF(25) ($D_{25}/\mu\text{m}$)	CVPF(75) ($D_{75}/\mu\text{m}$)	δ (D_{75}/D_{25})	孔隙率/%	平均孔径/ μm
$D_{50} = 20 \pm 2$	1	22.0	15.4	23.1	1.5	42.0	3.54
	2	18.9	12.1	27.3	2.3	36.3	1.89
	3	18.2	9.1	25.2	2.8	30.6	1.24
	4	18.2	8.5	27.4	3.2	29.3	1.05
	5	20.0	7.1	31.2	4.4	29.1	1.75
	6	18.6	6.3	39.2	6.2	28.2	1.41
	7	18.2	5.5	43.7	7.9	27.8	1.75
$D_{50} = 15 \pm 2$	8	15.2	8.2	23.0	2.8	39.2	2.0
	9	14.7	7.7	27.2	3.5	34.3	1.34
	10	13.3	6.0	24.5	4.1	27.7	1.31
	11	14.5	4.9	25.5	5.2	27.8	1.40
	12	13.7	4.1	26.0	6.3	28.3	1.47
	13	16.9	4.3	30.5	7.1	27.5	1.47
	14	13.9	2.9	23.3	8.0	28.4	0.99
$D_{50} = 10 \pm 2$	15	10.8	6.7	13.1	2.0	36.6	0.89
	16	9.0	5.3	15.2	2.9	31.5	0.72
	17	12.0	4.9	20.3	4.1	30.2	0.98
	18	8.3	3.5	16.8	4.8	29.6	0.83
	19	11.7	3.3	19.8	6.0	27.9	1.24
	20	10.8	3.7	24.0	6.5	26.8	1.09
	21	9.9	2.6	20.4	7.8	26.5	0.82

1.2 片状多孔支撑体的制备及表征

以表 1 中不同粒径分布的 Al_2O_3 为原料, 经轻型球磨机 (QMM/B 型, 咸阳金宏通用机械有限公司) 干混 24 h 后, 在粉料中分别添加相同数量的有机添加剂 (PVA), 在高铝研钵中混和均匀. 经充分混和的原料置于片状金属模具中, 在粉末压片机上 (769YP-24B 型, 天津市科器高新技术有限公司) 8 MPa 下保压 1 min 压制成型, 制得直径为 30 mm 的片状支撑体. 在程序升温电炉中 (SX2-14-17 型, 无锡环球炉业有限公司) 1 550 $^{\circ}C$ 下保温 2 h 烧制而成. 支撑体的孔隙率按 GB1966-80 的方法测定, 平均孔径及孔径分布采用气体泡压法^[11]测定, 主要结果见表 1.

2 结果与讨论

2.1 粒径分布对氧化铝多孔陶瓷支撑体孔隙率的影响

图 2 是 Al_2O_3 原料粒径分布变化对支撑体孔隙率的影响. 从图中可以看出, 原料的中位粒径 (D_{50}) 大致相同时, 支撑体的孔隙率随 δ 的增大呈现先下降后趋于稳定的趋势, 且 $\delta > 4.0$ 后支撑体的孔隙率基本稳定在 28% 左右. 这是因为原料粒径分布的宽窄由 δ 值大小决定, δ 值越大对应的原料粒径分布越宽. Lee 等人^[12] 在研究致密陶瓷过程中, 认为在相同烧结条件下, 双峰和较宽粒径分布的原料对粒子堆积是最有效的. 即采用双峰和较宽粒径分布的原料制备的陶瓷致密化程度高, 孔隙率小. 本研究中, 当 $\delta < 4.0$ 时, 随 δ 值增大, 支撑体孔隙率下降较快. 另一方面, 颗粒在烧结过程中, 粒径较小的颗粒也可能部分填充到粒径较大颗粒堆积形成的孔道中, 导致支撑体中总的孔体积减小, 孔隙率降低. 从图 2 中还可以看出, 当 $\delta > 4.0$ 后, 孔隙率随 δ 的

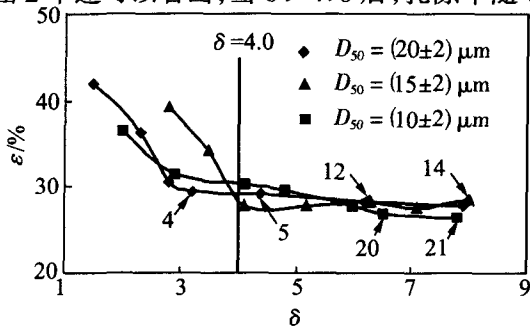


图 2 δ 的变化对支撑体孔隙率的影响

Fig. 2 Effect of δ on porosity of the supports

变化基本不变. 这与 Patterson^[13] 和 German^[14] 的研究结果一致. 另外从图 2 中还可以看出, 在粒径分布相差不大, 即 δ 值相差不大的情况下, $\delta < 4.0$, 原料的中位粒径对支撑体的孔隙率略有影响; $\delta > 4.0$, 原料的平均粒径对孔隙率影响很小.

2.2 粒径分布对支撑体的平均孔径和孔径分布的影响

2.2.1 平均孔径

图 3 是粒径分布变化对支撑体的平均孔径的影响. 从图中可看出, 采用中位粒径 (D_{50}) 为 (20 ± 2) μm 和 (15 ± 2) μm 的原料制备的支撑体, 其平均孔径随 δ 的增大呈现先减小后趋于稳定的趋势. 中位粒径 (D_{50}) 为 (20 ± 2) μm 的原料制备的支撑体, 当 $\delta < 3.0$ 时, 随 δ 值的增大, 其平均孔径显著减小. 当 δ 从 1.5 增加到 2.8, 平均孔径从 3.5 μm 减小到 1.3 μm . 这说明在此平均孔径下, 原料粒径分布的不同对支撑体的平均孔径影响较大. 这是因为原料粒径分布越宽, 对颗粒的有效堆积更有利, 另外, 较宽粒径分布的原料在烧结过程中得到小孔的机会更大^[15], 相对于用较窄粒径分布的原料制备的支撑体, 得到小孔数目就会更多, 导致平均孔径减小^[13]. 从图 3 中还可以看出, 编号为 1、2、4 的原料其 δ 值分别为 1.5、2.3、3.2, 对应的支撑体平均孔径分别为 3.5 μm , 1.9 μm , 1.1 μm . 从图 3 中可看出 δ 值越大, 原料粒径分布越宽, 采用该原料制备出的支撑体平均孔径越小. 而用中位粒径 (D_{50}) 为 (10 ± 2) μm 的原料制备的支撑体, δ 在 1.5~8.0 范围变化时, 其平均孔径总体变化幅度不大, 基本稳定在 0.8 μm . 这说明用此类中位粒径的原料制备出的支撑体, 其平均孔径受原料的粒径分布的影响较小. 当 $\delta \rightarrow 1$ 时, 根据等径球体堆积理论: 即原料为单一尺寸的正态分布, 此时平均孔径只与颗粒的大小有关. 颗

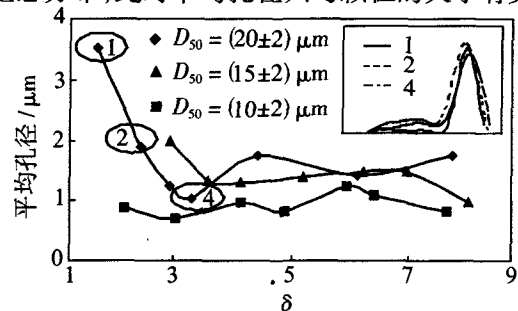


图 3 δ 的变化对支撑体平均孔径的影响

Fig. 3 Effect of δ on mean pore size of the supports

粒尺寸大的原料,制备的支撑体孔径就越大.因此 D_{50} 为 $(10 \pm 2) \mu\text{m}$ 左右的原料在 $\delta \rightarrow 1$ 时,颗粒堆积的平均孔径本身就较小,而粒径分布在 $1.5 \sim 8.0$ 变化时对其平均孔径大小的影响较弱.要想制备平均孔径为 $3 \mu\text{m}$ 左右的支撑体,必须在原料平均粒径符合要求的情况下,采用粒径分布更窄的原料(即 $\delta \rightarrow 1$).

2.2.2 孔径分布

图 4、图 5、图 6 分别是采用 D_{50} 为 $(20 \pm 2) \mu\text{m}$ 、 $(15 \pm 2) \mu\text{m}$ 、 $(10 \pm 2) \mu\text{m}$ 三种粉体制备的支撑体的孔径分布.

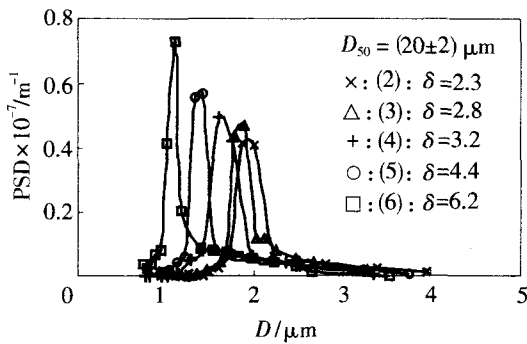


图 4 采用平均粒径为 $(20 \pm 2) \mu\text{m}$ 的粉体制备的支撑体孔径分布

Fig. 4 Pore size distribution(PSD) of the supports prepared by powders with mean particle size of $(20 \pm 2) \mu\text{m}$

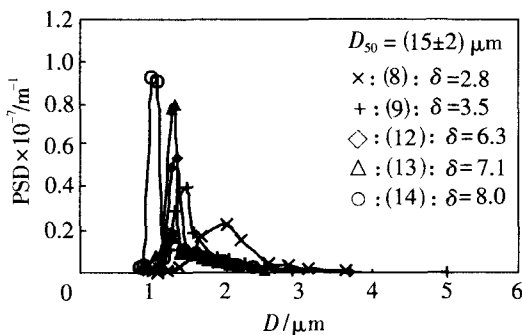


图 5 采用平均粒径为 $(15 \pm 2) \mu\text{m}$ 的粉体制备的支撑体孔径分布

Fig. 5 Pore size distribution(PSD) of the supports prepared by powders with mean particle size of $(15 \pm 2) \mu\text{m}$

从这 3 张图中可以看出,采用这 3 种中位粒径的原料制备的支撑体,随 δ 值增大,大致有孔径分布变窄、峰高变高,分布向小孔径方向移动的趋势.这是因为孔径分布峰下的面积反映了孔的体积,在孔隙率相差不大的情况下,孔径分布窄的要得到相近的孔体积,必然峰高会变高.图 2 中编号为 4、5 的支撑体孔隙率为 29.3% 和 29.1%,两者很接近.

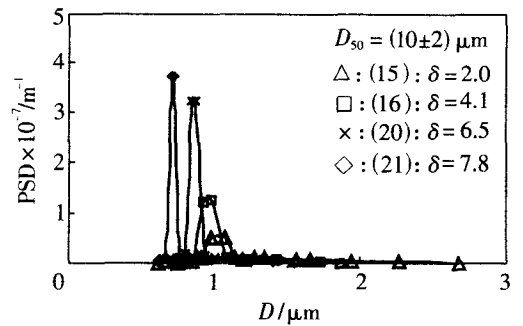


图 6 采用平均粒径为 $(10 \pm 2) \mu\text{m}$ 的粉体制备的支撑体孔径分布

Fig. 6 Pore size distribution(PSD) of the supports prepared by powders with mean particle size of $(10 \pm 2) \mu\text{m}$

从图 4 中可以看出 5 号支撑体孔径分布的峰高明显高于 4 的峰高,这就验证了在孔隙率相近的情况下,支撑体孔径分布窄的对应的峰高要高.同样对于编号为 12 和 14、20 和 21 的支撑体,也可以看出类似的变化趋势.从图 6 中还可以看出,各支撑体的最可几分布峰之间的距离相差不大,峰对应的值基本都在 $0.8 \sim 1.0 \mu\text{m}$,进一步验证了图 3 中采用 $10 \mu\text{m}$ 左右原料制备的支撑体的平均孔径相差不大的结论.

3 结论

通过本文研究,得到以下结论.

1) 在本文研究的三种情况下(中位粒径 D_{50} 为 (20 ± 2) 、 (15 ± 2) 、 $(10 \pm 2) \mu\text{m}$),当 $\delta < 4.0$ 时,随 δ 值的增大,支撑体的孔隙率由 40% 下降到 30% 左右,变化幅度较大;当 $\delta > 4.0$ 以后,支撑体的孔隙率变化不大,基本稳定在 28%.

2) 对于采用中位粒径分别为 $(20 \pm 2) \mu\text{m}$ 、 $(15 \pm 2) \mu\text{m}$ 的原料制备的支撑体,当 $\delta < 3.0$ 时,随 δ 值的增大,支撑体的平均孔径分别从 $3.5 \mu\text{m}$ 减小到 $1.1 \mu\text{m}$,从 $2.0 \mu\text{m}$ 减小到 $1.3 \mu\text{m}$;而对用 D_{50} 为 $(10 \pm 2) \mu\text{m}$ 的原料制备的支撑体, δ 在 $1.5 \sim 8.0$ 范围内变化,平均孔径基本稳定在 $0.8 \mu\text{m}$.

3) 采用中位粒径(D_{50})为 $(20 \pm 2) \mu\text{m}$ 、 $(15 \pm 2) \mu\text{m}$ 、 $(10 \pm 2) \mu\text{m}$ 的三种原料制备的支撑体,随 δ 值的增大,其孔径分布变窄,最可几分布峰峰高变高,孔径分布向小孔径方向移动.

4) 通过调整原料的参数,即平均粒径 D_{50} 和 δ 值,可以获得不同的孔隙率和平均孔径的多孔支撑体.

参 考 文 献

- [1] Larbot A, Fundamentals of inorganic membrane science and technology[M]. Adsterdam: Elsevier Science BV, 1996:119-139.
- [2] Biesheuvel P M, Verweij H, Design of ceramic membrane supports: permeability, tensile strength and stress [J]. J Membr Sci, 1999,156:141-152.
- [3] 徐南平. 面向应用过程的陶瓷膜材料设计、制备与应用[M]. 北京: 科学出版社, 2005:1-9.
- [4] Hsieh H P, Inorganic membrane for separation and reaction[M]. Adsterdam: Elsevier Science BV, 1996:39-44.
- [5] 王焕庭, 刘杏芹, 周勇, 等. 多孔陶瓷支撑体膜材料的制备和表征[J]. 膜科学与技术, 1997, 17(1):47-52.
- [6] 李小斌, 徐晓辉, 周秋生. 氧化铝多孔陶瓷膜支撑体制备的工艺过程和微观机制的综合评述[J]. 矿冶工程, 2003, 23(6):62-64.
- [7] 朱新文, 江东亮, 谭寿洪. 多孔陶瓷的制备、性能及应用:(I)多孔陶瓷的制造工艺[J]. 陶瓷学报, 2003, 24(1):40-45.
- [8] Das N, Maiti H S, Effect of size distribution of the starting powder on the pore size and its distribution of tape cast alumina microporous membranes[J]. J Eur Ceram Soc, 1998, 19:341-345.
- [9] Allen T. Particle size, shape and distribution[A]. In: Particle size measurement[C]. New York, London: Chapman & hall, 1981:103-164.
- [10] Zheng J M, Johnson P F, Reed J S. Improved equation of the continuous particle size distribution for dense packing[J]. J Am Ceramic Soc, 1990, 73(5):1392-1398.
- [11] 黄培, 邢卫红, 徐南平, 等. 气体泡压法测定无机微滤膜孔径分布研究[J]. 水处理技术, 1996, 22(2):80-84.
- [12] Lee D Y, Kim D J, Kim B Y, *et al.* Effect of alumina particle size and distribution on infiltration rate and fracture toughness of alumina-glass composites prepared by melt infiltration[J]. Mater Sci Eng A, 2003, 341(1-2):98-105.
- [13] Patterson B R, Benson L A. Effect of powder size distribution on sintering[J]. Progr Powder Metal, 1984, 39:215-230.
- [14] German R M. Sintering densification for powder mixtures of varying distribution widths [J]. Acta Metall Mater, 1992, 40(9):2085-2089.
- [15] Shiau F S, Fang T T, Leu T H. Effects of milling and particle size distribution on the sintering behavior and the evolution of the microstructure in sintering powder compacts [J]. Mater Chem Phys, 1998, 57(1):33-40.

Effect of particle size distribution of raw powders on the pore structure of macroporous alumina supports

DING Guanbao, QI Hong, XING Weihong

(Research Center for Membrane Science and Technology, Nanjing University of Technology, Key Laboratory of Material-Oriented Chemical Engineering of Jiangsu Province and Ministry of Education, Nanjing 210009, China)

Abstract: Different particle size distributed alumina with mean particle sizes of $(20 \pm 2) \mu\text{m}$, $(15 \pm 2) \mu\text{m}$ and $(10 \pm 2) \mu\text{m}$ respectively, was prepared by using various alumina powders. The disc supports were also prepared according to the above mentioned alumina powders by dry pressing method. The mean particle size (D_{50}) and parameter δ were used to quantitatively represent the particle size distribution (PSD) of alumina powders (with respect to three kind of alumina powders with D_{50} of $(20 \pm 2) \mu\text{m}$, $(15 \pm 2) \mu\text{m}$ and $(10 \pm 2) \mu\text{m}$ respectively), when the parameter δ was less than 4.0, the porosity of the supports decreased from 40% to 30% with the increasing of parameter δ . However, when the parameter δ was greater than 4.0, the porosity was stabilized at 28%. As for supports prepared by powders with different mean particle size of $(20 \pm 2) \mu\text{m}$ and $(15 \pm 2) \mu\text{m}$ respectively, when the parameter δ was less than 3.0, pore size of the supports decreased from $3.5 \mu\text{m}$, $2.0 \mu\text{m}$ to $1.1 \mu\text{m}$, $1.3 \mu\text{m}$, respectively. When the supports were prepared by alumina powders with mean particle size of $(10 \pm 2) \mu\text{m}$, the mean pore size of such supports was stabilized at $0.8 \mu\text{m}$ as the parameter δ varied from 1.5 to 8.0. What's more, the greater of the δ value, the narrower of pore size distribution of porous alumina supports studied in this paper. Meanwhile the peak height of pore size distribution became higher and the pore size distribution shifted to smaller pore size.

Key words: inorganic membrane; macroporous support; alumina; particle size distribution (PSD)