

包覆型 Al_2O_3 粉体制备低温烧成多孔陶瓷膜支撑体

胡锦涛, 漆虹, 范益群, 邢卫红

(南京工业大学膜科学技术研究所, 材料化学工程国家重点实验室, 南京 210009)

摘 要: 采用 $22\ \mu\text{m}$ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为骨料, $0.5\ \mu\text{m}$ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为烧结助剂, 一是采用简单机械混合得到上述 2 种氧化铝的混合粉体, 二是通过粉体表面修饰的方法, 将 $0.5\ \mu\text{m}$ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 包覆在 $22\ \mu\text{m}$ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面得到包覆型氧化铝粉体。采用上述 2 种原料, 通过干压成型法制备出片状多孔支撑体, 考察了不同烧成温度下 2 种粉体路线制备出的多孔支撑体的弯曲强度、平均孔径、孔隙率和纯水通量。结果表明: 在获得相同支撑体性能的前提下, 以包覆型氧化铝粉体为原料制备出的支撑体的烧成温度大大低于采用简单机械混合后粉体制备支撑体的。在 $1550\ ^\circ\text{C}$ 的烧成温度下, 包覆型氧化铝粉体制备的支撑体的机械强度为 $34.2\ \text{MPa}$, 孔隙率为 34%, 平均孔径为 $2.34\ \mu\text{m}$, 纯水通量为 $205\ \text{m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{MPa})$ 。

关键词: 陶瓷膜; 包覆; 氧化铝; 多孔支撑体; 低温烧成

中图分类号: TQ174; TQ050.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 0454-5648(2009)11-1818-06

POROUS CERAMIC SUPPORT OF COATED ALUMINA PREPARED BY LOW-TEMPERATURE SINTERING

HU Jimeng, QI Hong, FAN Yiqun, XING Weihong

(State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, Membrane Science and Technology Research Center, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: Two kinds of alumina powders with a mean particle size of $\sim 22\ \mu\text{m}$ (micro) and $\sim 0.5\ \mu\text{m}$ (submicrometer) respectively were chosen as the starting materials. Two methods to treat the alumina powders suitable for macroporous support preparation were used. With one method, the powder mixture of the micro and submicrometer alumina powders is obtained through simple mechanical mixing, and with the other, the micrometer alumina is coated with submicrometer alumina *via* heterocoagulation process. By using these two post-treated alumina powders, respectively, two kinds of disk supports were prepared by dry-pressing. The effects of the sintering temperature on the properties of these supports, such as the bending strength, pore structure and pure water flux, were studied. The results show that the bending strength of the support prepared with coated alumina (hereafter referred to as support CS) is higher than that of the support prepared with the powder mixture. The support CS sintered at $1550\ ^\circ\text{C}$ exhibits higher mechanical strength and permeability as follows: a bending strength of $34.2\ \text{MPa}$ and a pure water flux of $205\ \text{m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{MPa})$, and its average pore size and porosity are $2.34\ \mu\text{m}$ and 34%, respectively.

Key words: ceramic membrane; coating; alumina; macroporous support; low-temperature sintering

多孔陶瓷膜由于具有良好的热稳定性、耐化学腐蚀和机械强度高特点, 可以满足高温和苛刻环境下的分离操作, 使其应用领域极为广泛。^[1-3] 多孔陶瓷膜一般采用三层不对称结构,^[4] 其中, 膜层是多孔陶瓷膜的核心部分, 整个膜的分离功能在此实现; 过渡层是协调支撑层与膜层之间的匹配; 支撑层是多孔陶瓷膜制备和使用的基础, 它不仅影响

后续膜的制备工艺而且影响多孔陶瓷膜在使用过程中的性能。^[5] 作为多孔陶瓷膜的支撑体, 必须具备高渗透性、耐化学腐蚀和机械强度高性能。

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 以其优越的化学稳定性和良好的力学性能等特点, 成为制备多孔陶瓷膜支撑体最常用的原料。为了保证支撑体具有高渗透性, 目前商品化陶瓷膜支撑体的制备主要是采用平均粒径为 $20\ \mu\text{m}$

收稿日期: 2009-04-09。 修改稿收到日期: 2009-07-05。

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(2009CB623400); 国家自然科学基金青年基金(20906047); 南京市留学回国人员基金资助项目。

第一作者: 胡锦涛(1981—), 男, 硕士研究生。

通讯作者: 漆虹(1974—), 男, 博士, 副研究员。

Received date: 2009-04-09. Approved date: 2009-07-05.

First author: HU Jimeng (1981—), male, graduate student for master degree.

Correspondent author: QI Hong (1974—), male, Ph.D., associate professor.

E-mail: hqi@njut.edu.cn

左右的氧化铝为原料, 由于其烧结活性较低, 要达到支撑体强度和渗透性的统一, 通常烧结温度高于 1700°C 。^[6] 传统陶瓷降低烧成温度的方法, 如: 采用粒径小于 $10\ \mu\text{m}$ 的 Al_2O_3 ,^[7-8] 添加烧结促进剂^[9]等, 由于存在支撑体渗透性能低, 耐酸碱腐蚀性能差的问题, 一直未获得规模化应用。如果仍然采用 Al_2O_3 为原料, 以粒径为 $20\ \mu\text{m}$ 的 Al_2O_3 为骨料, 将亚微米 Al_2O_3 均匀地包覆在骨料 Al_2O_3 表面, 就能够将支撑体的烧成过程转化为亚微米 Al_2O_3 颗粒之间的烧结(如图 1 所示)。这不但可以降低目前多孔陶瓷膜支撑体过高的烧成温度, 而且可以提高支撑体烧结过程的均一性,^[10-11] 从而在较低的烧成温度下制备出渗透性能、机械强度和耐腐蚀性能统一的支撑体。克服目前采用传统的机械混合方法制备的支撑体存在的不同粉体分布不均匀、烧成温度偏高和支撑体性能均一性差的问题。^[9]

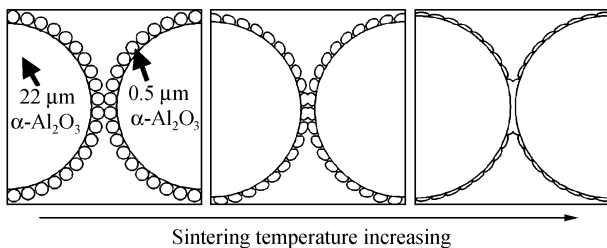


图 1 包覆型 Al_2O_3 粉体烧成过程示意图

Fig.1 Schematic diagram of evolution of the coated alumina particles during sintering process

基于上述思路, 以机械混合型和包覆型 Al_2O_3 粉体为支撑体用粉料, 研究了 2 种原料制备的支撑体的性能。考察了采用包覆型氧化铝粉体在较低烧成温度下制备多孔支撑体的可能性。

1 实 验

1.1 支撑体的制备

以 $22\ \mu\text{m}$ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (微米级氧化铝)为骨料, $0.5\ \mu\text{m}$ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (亚微米级氧化铝)为烧结助剂, 采用 2 种工艺路线制备支撑体用粉料。一是上述两种氧化铝简单机械混合得到的混合型粉体; 二是将 $0.5\ \mu\text{m}$ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 包覆在 $22\ \mu\text{m}$ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面得到的包覆型粉体。具体制备过程如下:

(1) 将 2 种 Al_2O_3 粉体按照一定比例准确称量后, 与直径为 $3\sim 4\ \text{mm}$ 的高铝瓷球按照料球质量比为 $1:1.5$ 加入 $500\ \text{mL}$ 硬质聚氯乙烯瓶中, 于球磨机上混合 $24\ \text{h}$ 。混合好的粉体过 60 目(筛孔: $0.300\ \text{mm}$) 筛后得到的混合型粉体待用。

(2) 分别采用聚甲基丙烯酸铵和聚乙烯亚胺对粒径为 $0.5\ \mu\text{m}$ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和粒径为 $22\ \mu\text{m}$ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 进行修饰, 在静电力的作用下实现亚微米氧化铝均匀包覆在微米级氧化铝上(包覆型粒子形貌见图 2)。^[12]

机械混合型和包覆型粉体中分别加入黏结剂(聚乙烯醇)、增塑剂(甘油)和润滑剂(液体石蜡)后, 采用天津市科器高新技术公司产 769YP-24B 型粉末压片机在 $8\ \text{MPa}$ 下干压成型, 制备直径为 $28\ \text{mm}$, 厚度为 $2.6\ \text{mm}$ 的片状支撑体和 $60.0\ \text{mm} \times 6.0\ \text{mm} \times 5.8\ \text{mm}$ 条状支撑体生坯, 干燥后, 在无锡环球炉业工程有限公司产 SX₂-14-17 型程序升温电炉中高温烧成。采用机械混合型粉体制备出的支撑体简称为支撑体 MS, 采用包覆型粉体制备的出支撑体简称为支撑体 CS。

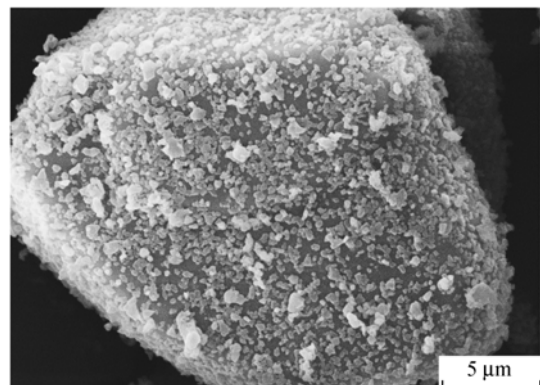


图 2 包覆型 Al_2O_3 粉体的 SEM 照片^[12]

Fig.2 Scanning electron microscope (SEM) photograph image of the coated alumina particles^[12]

Coated alumina particle is a alumina (particle size: $22\ \mu\text{m}$) coated with submicrometer alumina.

1.2 支撑体的表征

采用荷兰 FEI 公司产 Quanta 200 型环境扫描电子显微镜(environment scanning electron microscope, ESEM)对样品微观形貌进行表征。支撑体的平均孔径及孔径分布采用气体泡压法测定,^[13] 支撑体的孔隙率根据 Archimedes 法测定(GB1996-80)。采用三点弯曲法(GB1965-80)在深圳市新三思材料检测有限公司产 CMT6203 型拉力试验机上测定多孔支撑体的弯曲强度, 支点跨距为 $40\ \text{mm}$, 加载速率为 $0.5\ \text{mm}/\text{min}$ 。分别测定片状支撑体素坯的直径(D_0)和经过不同温度烧成后片状支撑体的直径(D_1), 按照 $(D_0 - D_1)/D_0 \times 100\%$ 计算支撑体的线性收缩率。采用南京九思高科技有限公司产片状陶瓷支撑体纯水通量测定装置, 在操作压力 $0.1\ \text{MPa}$, 温度为 $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ 的条件下, 测定片状支撑体的纯水通量。

2 结果和讨论

2.1 支撑体的弯曲强度和微观结构

表 1 为 Al_2O_3 支撑体 CS 和 MS 的弯曲强度与烧成温度的关系。从表 1 中可以看出：在不同的烧成温度下，包覆型粉体制备出的支撑体的弯曲强度要高于机械混合型粉体制备支撑体的。当烧成温度达到 1700 °C 后，支撑体的强度均大幅度增加。

表 1 不同温度烧结 2h 制备的 Al_2O_3 支撑体 CS 和 MS 的弯曲强度与烧成温度的关系

Table 1 Bending strengths of the Al_2O_3 supports CS and MS sintered at different temperatures for 2 h

Sintering temperature/°C	Bending strength/MPa	
	CS	MS
1500	18.1	12.0
1550	34.2	18.4
1600	33.8	26.8
1650	47.8	34.0
1700	101.4	92.2

Supports CS and MS were prepared by mechanical mixed Al_2O_3 powder with two kinds of alumina powders with mean particle size of $\sim 22 \mu\text{m}$ (micro) and $\sim 0.5 \mu\text{m}$ (submicrometer) and coated Al_2O_3 powder of micro Al_2O_3 with submicrometer powder.

图 3 和图 4 分别为采用 2 种方法制备的 Al_2O_3 粉体以及支撑体的 SEM 照片。一般烧结理论认为，随着烧结温度的升高，陶瓷的致密化程度越高，颗粒之间颈部黏结越好，相应强度也越高。从图 4a 可以看出：1550 °C 烧成的支撑体 MS 中骨料 Al_2O_3 颗粒之间并没有形成明显的烧结颈部；而采用包覆型 Al_2O_3 粉体制备的支撑体 CS 的微观结构照片(如图 4b 所示)中，则可以明显地看到骨料颗粒通过烧结助剂颗粒形成的烧结颈部。在烧成温度为 1550 °C 时，支撑体 CS 的弯曲强度比支撑体 MS 的高 15.8 MPa，这证明在烧成温度相同时，包覆型氧化铝粉体具有更高的烧结活性。另外，采用机械混合型粉体制备的支撑体 MS，烧结助剂无规的分布在骨料颗粒的周围(如图 3a)，而包覆型粉体制备支撑体 CS 中，烧结助剂均匀地分散在骨料颗粒的周围(如图 3b)。导致烧结过程更容易在支撑体 CS 中进行。Lu 等^[10]在研究中也发现被 Ni 均匀包覆的氧化铝颗粒比机械混合后的 Ni 与 Al_2O_3 的颗粒更有利于 Al_2O_3 的烧结。因此，分散均匀的亚微米氧化铝更有利于烧结，从而导致在相同烧成温度下，支撑体 CS 具有更高的强度。

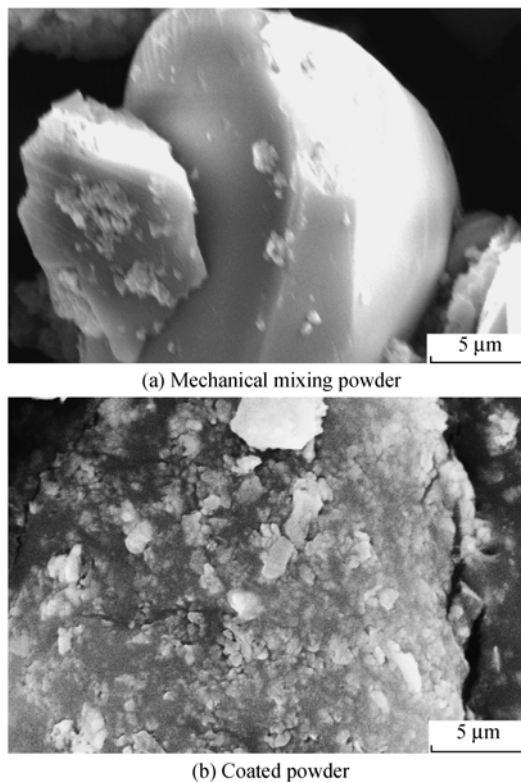


图 3 2 种方法制备的 Al_2O_3 粉体的 SEM 照片
Fig.3 SEM photographs of two types of Al_2O_3 powder

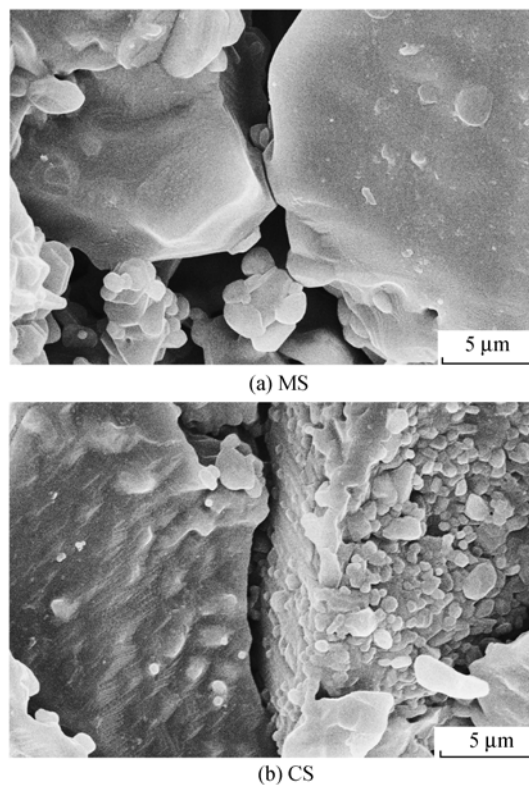


图 4 1550 °C 烧结 2h 制备的 Al_2O_3 支撑体 MS 和 CS 断面的 SEM 照片

Fig.4 SEM photographs of the section of Al_2O_3 supports MS and CS sintered at 1550 °C for 2 h

2.2 支撑体的烧结性能

图 5 为支撑体 CS 和 MS 的线性收缩。从图 5 可以看出: 在烧成温度相同时, 支撑体 MS 的线性收缩要高于支撑体 CS 的。这是因为采用机械混合后粉体制备的支撑体中存在大量的团聚体, 团聚体内的一次气孔尺寸较小, 分布窄, 而团聚体之间的气孔尺寸大, 分布较宽。在高温烧成过程中, 团聚体内一次颗粒间的气孔比较容易被清除, 团聚体自身容易致密化,^[14] 导致支撑体 MS 线性收缩率比较大。而包覆型粉体在高温条件下, 首先表现出烧结助剂颗粒间形成烧结颈部, 烧结过程中小颗粒有聚并长大的趋势, 随着烧成温度进一步升高, 烧结颈部逐渐变大, 但整个烧结过程中骨料颗粒变化不大。同时由于烧结助剂均匀地分散在骨料颗粒周围, 使烧结均一, 故支撑体 CS 的线性收缩小。

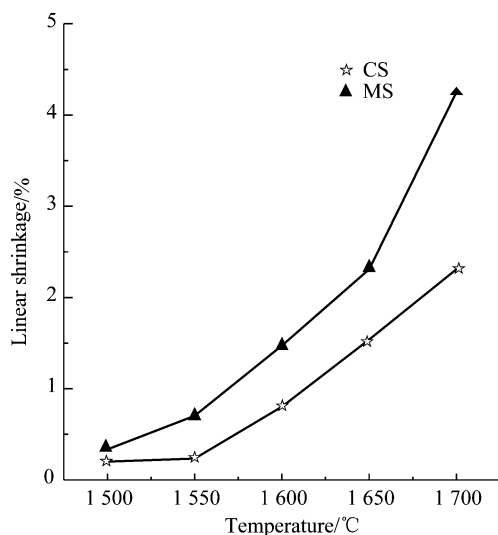


图 5 支撑体 CS 和 MS 的线性收缩与烧成温度的关系
Fig.5 Linear shrinkage of the supports MS and CS sintered at different temperatures for 2 h

表 2 为支撑体 CS 和 MS 的孔隙率和平均孔径。由表 2 可以看出: 随烧成温度升高, 支撑体 CS 和 MS 的孔隙率都不断减小。支撑体 MS 的孔隙率基本上都大于支撑体 CS 的孔隙率。这是因为在机械混合后的粉体中, 由于有团聚体存在, 使得烧结过程中支撑体的致密化程度减缓, 阻碍了骨料颗粒之间的烧结, 随着温度升高, 团聚体之间气孔被消除而相互烧结到一起。

烧成温度从 1 550 °C 增高至 1 600 °C, 支撑体 CS 的平均孔径与孔隙率基本没有发生变化, 可能是在这 2 个温度下, 烧结助剂颗粒之间形成了烧结颈部, 并且烧结颈部在随烧结温度升高逐渐变大, 而

表 2 不同温度烧结 2 h 制备的支撑体 CS 和 MS 的孔隙率和平均孔径

Table 2 Porosity and average pore size of the supports CS and MS sintered at different temperatures for 2 h

Sintering temperature / °C	CS		MS	
	Porosity / %	Pore size / μm	Porosity / %	Pore size / μm
1 550	34	2.34	40	2.05
1 600	34	2.33	37	2.58
1 650	32	2.20	36	2.98
1 700	30	1.81	30	2.36

骨料颗粒没有发生收缩变化, 同时由于烧结助剂分散均匀, 导致支撑体 CS 的平均孔径与孔隙率基本没有发生变化。

2.3 支撑体孔结构的形成过程

多孔支撑体的孔是通过骨料颗粒之间堆积的空隙形成的。对于通过简单机械混合粉体制备的支撑体 MS 来说, 其微观结构中存在大量烧结助剂(亚微米 Al_2O_3)团聚体, 支撑体 MS 中孔的构成有烧结助剂团聚体内部的孔, 也有 Al_2O_3 骨料颗粒之间的堆积孔, 还有骨料颗粒与烧结助剂团聚体之间形成的孔。而采用包覆型粉体制备的支撑体 CS 中, 其孔的构成都是通过包覆型 Al_2O_3 粉体之间的堆积而形成的, 随着烧成温度的升高, 其孔结构通过包覆型颗粒之间的烧结而获得, 具体形成过程如图 6 和图 7 所示。

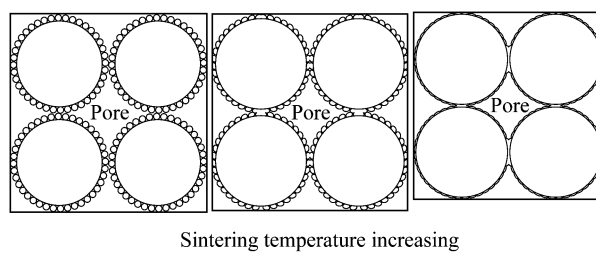
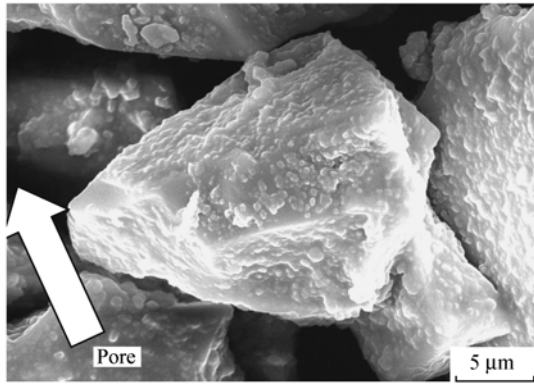
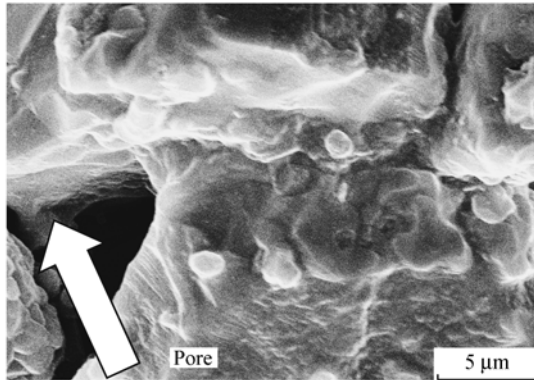


图 6 随烧成温度的升高, 支撑体 CS 中堆积孔形成示意图
Fig.6 Schematic diagram for pore formation of support CS as sintering temperature elevated

图 8 和图 9 分别为随着烧成温度的升高, 支撑体 CS 和 MS 的孔径分布和微观结构的变化情况。从图 8 可以看出: 在不同的烧成温度下, 包覆型粉体制备出的支撑体 CS 的孔径均呈现单峰分布, 而相同烧成温度下支撑体 MS 的孔径分布却均呈现双峰分布(在孔径 0.5~1.0 μm 间有一小峰)。说明包覆型粉体制备的支撑体 CS 的孔径分布比支撑体 MS 的均匀, 这也证实了上述对两种支撑体孔结构组成

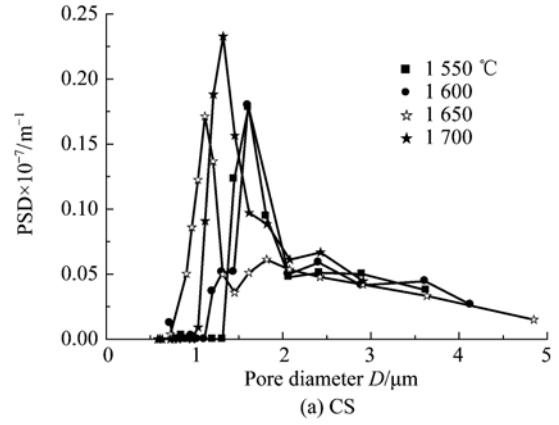


(a) Green body

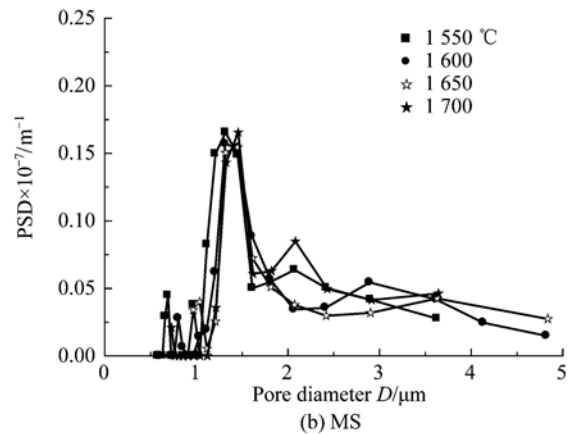


(b) After sintering

图7 支撑体CS生坯和经过1550 °C烧结2h后断面的SEM照片
 Fig.7 Sectional SEM images of green support CS and support CS sintered at 1550 °C for 2h



(a) CS



(b) MS

图8 不同温度烧结2h制备的支撑体CS和MS的孔径分布
 Fig.8 Comparison of pore size distributions (PDS) of supports CS and MS sintered at different temperatures for 2h

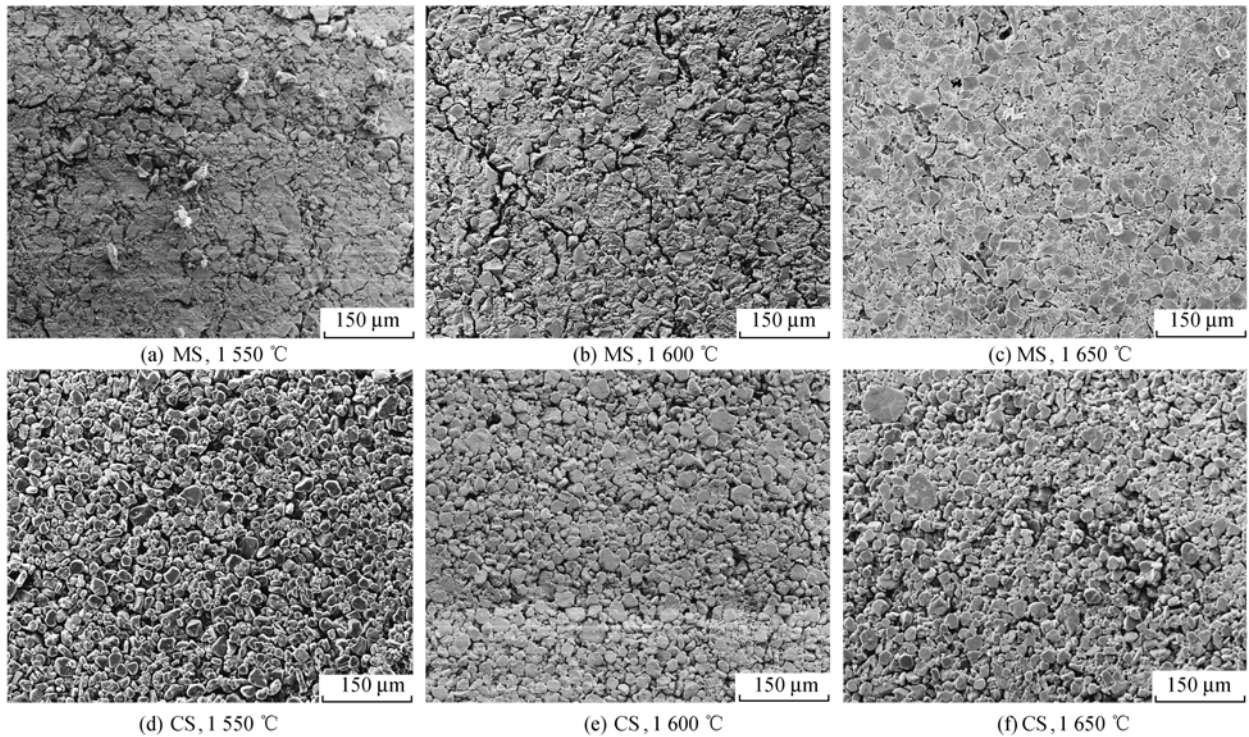


图9 不同温度烧结2h制备的支撑体MS和CS的表面SEM照片

Fig.9 Surface SEM photographs of supports MS and CS sintered at different temperatures for 2h

的推测。另外, 从图 8 还可以看出: 烧成温度对支撑体 CS 孔径分布的影响比对支撑体 MS 的明显。随烧成温度的升高, 支撑体 CS 的孔径分布向小孔径方向移动, 而支撑体 MS 的孔径分布曲线变化不明显且无规律。这也再次说明: 支撑体 MS 中的孔由烧结助剂团聚体内部的孔、 Al_2O_3 骨料颗粒之间的堆积孔和骨料颗粒与烧结助剂团聚体之间的孔构成; 而支撑体 CS 中的孔都是通过包覆型 Al_2O_3 粉体之间的堆积, 进而通过高温烧成后形成的。从图 9 两种支撑体在不同烧成温度下的表面 SEM 照片也可以看出, 支撑体 CS 微观结构的均匀性要高于相同烧成温度下支撑体 MS 的。

2.4 支撑体的纯水通量

图 10 为支撑体 CS 和 MS 的纯水通量。由图 10 可见: 当烧成温度为 1550 °C 和 1600 °C 时, 支撑体 CS 的纯水通量与支撑体 MS 的相差不大, 但是当烧成温度达到 1650 °C 时, 支撑体 CS 的纯水通量比支撑体 MS 的小得多, 这主要是因为在此温度下支撑体 CS 的平均孔径和孔隙率都比 MS 小的缘故。

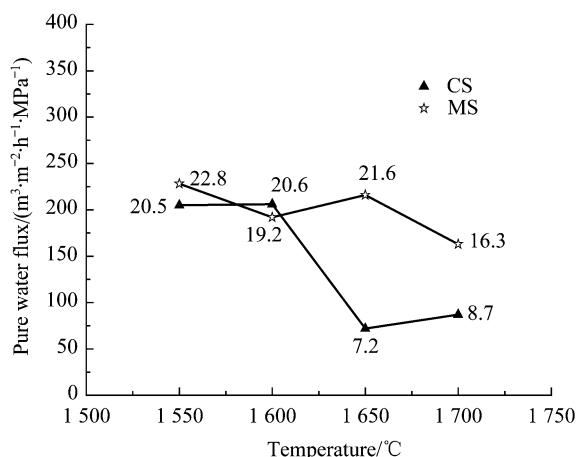


图 10 不同温度烧结 2 h 制备的支撑体 CS 和 MS 的纯水通量
Fig.10 Pure water flux of the supports CS and MS sintered at different sintering temperatures for 2 h

3 结 论

(1) 要获得相同弯曲强度的多孔陶瓷膜支撑体, 采用包覆型粉体所需的烧成温度远远低于采用机械混合粉体的。

(2) 当烧成温度为 1550 °C 时, 采用包覆型氧化铝粉体制备的多孔支撑体的弯曲强度为 34.2 MPa,

平均孔径为 2.34 μm , 孔隙率为 34%, 纯水通量为 205 $\text{m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{MPa})$, 适宜作为多孔陶瓷膜的载体。

参考文献:

- [1] VERCAUTEREN S, KEIZER K. Porous ceramic membranes: Preparation, transport properties and applications [J]. *J Porous Mater*, 1998(5): 241–258.
- [2] 邢卫红, 徐南平, 时 钧. 无机膜分离技术在食品、发酵行业中的应用[J]. *膜科学与技术*, 1997, 17(6): 1–9.
XING Weihong, XU Nanping, SHI Jun. *Membr Sci Technol (in Chinese)*, 1997, 17(6): 1–9.
- [3] FAIN D E. Inorganic membranes: the new industrial revolution [A]// MA Yihua ed. *Processing of the Third Inter Conf on Inorganic Membranes [C]*. Worcester, Massachusetts, 1994: 365–379.
- [4] 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
XU Nanping. *Process-Oriented Design, Preparation and Application of Ceramic Membranes (in Chinese)*. Beijing: Science Press, 2005: 1–9.
- [5] BURGGRAAF A J. Key point in understanding and development of ceramic membrane [A]// MA Yihua ed. *Processing of the Third International Conference on Inorganic Membranes [C]*. Worcester, Massachusetts: 1994: 1–16.
- [6] SHUNZO Shimai, KOICHI Imura, KENICHI Okamoto, et al. Ceramic filter and manufacturing method therefore [P]. US Patent, 5405529. 1995–4–11.
- [7] AVCI G G, GUNAY V. Processing and characterization of micro filtration supports prepared from alumina powders [J]. *Ceram Int*, 1996, 22: 23–26.
- [8] DARCOVICH K, CLOUTIER C R. Processing of functionally gradient ceramic membrane substrates for enhanced porosity [J]. *J Am Ceram Soc*, 1999, 82(8): 2073–2079.
- [9] WANG Y H, ZHANG Y, LIU X Q et al. Microstructure control of ceramic membrane support from corundum-rutile powder mixture [J]. *Powder Technol*, 2008, 168: 125–133.
- [10] LU J S, GAO L, GUI L H, GUO J K. Preparation, thermal stability and sintering behavior of Ni/ Al_2O_3 coated powders [J]. *Mater Chem Phys*, 2001, 72: 352–355.
- [11] WANG Y H, ZHANG Y, MENG G Y, et al. Sol-coated preparation and characterization of macroporous $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ membrane support [J]. *J Sol-Gel Sci Technol*, 2007, 41: 267–275.
- [12] 漆 虹, 胡锦涛, 范益群. 包覆型 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体的制备与表征[J]. *膜科学与技术(待发表)*.
QI Hong, HU Jinmeng, FAN Yiqun. *Membr Sci Technol (in Chinese) (in press)*.
- [13] ASTM. ASTM F316–03 Standard Test Methods for Pore Size Characteristics of Membrane Filters by Bubble Point and Mean Flow Pore Test [S]. USA: ASTM, 2003.
- [14] 何贤昶. 陶瓷材料概论[M]. 上海: 上海科学普及出版社, 2005: 168–169.
HE Xianchang. *Introduction to Ceramic Material (in Chinese)*. Shanghai: Shanghai Popular Science Press, 2005: 168–169.