

文章编号: 1000-324X(2008)03-0597-05

原位反应烧结合成针状结构多孔莫来石载体

陈纲领, 漆虹, 邢卫红, 徐南平

(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: 采用粘土矿物高岭土、 Al_2O_3 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 为原料, 原位反应烧结合成了针状结构多孔莫来石陶瓷膜载体. 考察了不同铝源的添加对针状结构多孔莫来石载体形成的影响, 并对其形成机制进行了研究. 研究表明: 针状结构莫来石形成机制为气固反应, 在针状结构莫来石形成前有氟黄玉生成, 并且与氟黄玉的生成量密切相关. 以 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 作为添加铝源的组成中氟黄玉更容易生成, 并且随 AlF_3 含量的增加而增加, 在随后烧成过程中转化为具有刚性骨架的针状结构莫来石, 从而使多孔载体具有较高的孔隙率 (>35%) 和相对高的孔径 ($1.5\mu\text{m}$).

关键词: 莫来石; 针状结构; 多孔载体; 原位反应烧结

中图分类号: TQ174 **文献标识码:** A

In situ Reaction Synthesis of Needle-like Macroporous Mullite Supports

CHEN Gang-Ling, QI Hong, XING Wei-Hong, XU Nan-Ping

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

Abstract: The needle-like structured porous mullite ceramic membrane supports were prepared using kaolin, Al_2O_3 and $\text{Al}(\text{OH})_3$ as raw materials by *in situ* reaction sintering. Al_2O_3 /kaolin and $\text{Al}(\text{OH})_3$ /kaolin mixtures with different contents of AlF_3 additives were selected, respectively. The effects of different aluminium resources and doping amount of the additives on the needle like structured macroporous mullite support formation were investigated. Results show that topaz is formed prior to the formation of needle-like mullite and the needle-like mullite formation is closely related to the topaz content in samples. Formation mechanism of needle-like mullite is vapor-solid reaction mechanism. The needle-like structured porous mullite support with porosity of more than 35% and average pore size of $1.5\mu\text{m}$ is more easily prepared using the $\text{Al}(\text{OH})_3$ /kaolin mixture as raw materials, and its quantity increases with the AlF_3 content increasing.

Key words: mullite; needle-like; porous support; *in situ* reaction sintering

1 引言

陶瓷膜分离技术由于具有许多优异性能, 近 20 年在石油化工、化学工业、冶金工业、食品工业、环境工程等领域得到了广泛应用^[1-3]. 目前, 国内外陶瓷膜载体主要为 Al_2O_3 材质, 其机械强度高、耐腐蚀, 但是原料来源少、价格贵、制备过程中烧

结温度高. 莫来石 ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) 由于具有优异的耐酸碱性能、低的热膨胀系数等性质, 近年来作为一种优良的无机膜载体材料日益受到重视^[4-8]. 粘土矿物作为一种廉价和常用的矿物材料, 在自然界中广泛存在, 采用天然粘土 (如高岭土) 作为原材料原位制备多孔莫来石载体, 产品费用将会大大降低, 该方法也被一些研究者报道^[9-12]. 然而, 基于

收稿日期: 2007-07-08, 收到修改稿日期: 2007-08-26

基金项目: 国家基础研究计划 973 项目 (2003CB615707); 国家自然科学基金 (20436030)

作者简介: 陈纲领 (1979-), 男, 博士研究生. E-mail: chengangd@126.com

通讯联系人: 徐南平, 教授. E-mail: npxu@njut.edu.cn

粘土制备多孔莫来石陶瓷载体过程中, 粘土中过量的 SiO_2 容易形成玻璃相而引起载体内孔结构的坍塌, 造成坯体致密化, 导致所制载体孔隙率很低通常 $<30\%$, 孔径也非常小. 通常, 要增大其孔隙率和提高其孔径需要采用碱滤^[9,11]、酸滤^[10,11] 或两种方法的结合除去样品中过多的玻璃相. 因此, 载体中过量 SiO_2 的除去及孔结构的稳定是采用廉价粘土矿物制备以过滤为目的 (如: 无机膜) 的多孔莫来石载体的关键.

目前, 莫来石晶须作为无机材料研究领域中的热点之一, 得到国内外广泛关注^[13-16]. 但上述研究仅关注莫来石晶须的制备. 由于针状结构莫来石晶须具有许多优异的性能, 既可以作为一种增强材料提高陶瓷载体的机械性能^[17], 同时由于晶须本身具有的刚性骨架, 又有利于多孔载体中孔结构的稳定^[18]. 因此, 如果采用通过在粘土矿物中添加合适铝源的方法, 在制备过程中消耗其过量 SiO_2 的同时, 原位生成具有连续相针状结构的莫来石是制备具有高孔隙率和优异机械性能的多孔莫来石陶瓷载体的一种理想方法, 而相关报道则不多见.

本工作采用廉价的高岭土 (kaolin) 矿物为原料, 通过原位反应烧结制备具有连续均相针状结构多孔莫来石陶瓷载体, 主要考察工艺参数对针状结构莫来石多孔结构形成的影响, 并对针状结构多孔莫来石载体的形成机制进行研究.

2 实验部分

2.1 样品制备

将高岭土与 Al_2O_3 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 分别配制成 Al_2O_3 质量含量为 60% 的粉料, 然后每种粉料分别添加 0、3wt%、6wt% 和 10wt% 的 AlF_3 . 将上述配制好的原料在球磨机中充分混合. 混合均匀后, 加入一定量的粘结剂、润滑剂等, 在粉晶压片机 (型号 769YP-24B, 天津市科器高新技术公司) 上压制 $\phi 30\text{mm} \times 2\text{mm}$ 的片状载体和尺寸为 $50\text{mm} \times 6\text{mm} \times 6\text{mm}$ 的条状载体. 样品经过干燥后, 在程序升温电炉中烧成.

2.2 样品的表征

采用配备有 EDX 的扫描电子显微镜 (Quanta200 型, 荷兰 FEI 公司) 对样品微观形貌和化学成分进行表征. 采用 X 射线衍射仪 (XRD, D8 advance, Bruker Instrument Co., Ltd. Germany) 对所制样品在不同烧成温度下的相组成变化情况进行分析. 样品的孔隙率根据阿基米德法测定 (GB1996-80), 样品的平均孔径及孔径分布采用气体

泡压法测定^[19]. 采用三点弯曲法 (GB1965-80) 在拉力试验机 (型号 CMT6203) 上对载体的弯曲强度进行表征, 支点跨距为 40mm, 加载速率为 0.5mm/min.

3 结果和讨论

3.1 铝源对载体微观结构的影响

分别以 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 Al_2O_3 为初始原料, 添加经过预处理的高岭土和不同含量的 AlF_3 , 在 950°C 下保温 2h 制得样品的 SEM 分别见图 1 和图 2, XRD 图谱见图 3. 从图 1 中可以看出以 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 为原料, 在未添加 AlF_3 的情况下载体形貌 (图 1(a)) 为片状颗粒和圆形颗粒, 经 EDX 分析片状颗粒为预处理的高岭土, 圆形颗粒为 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 热分解而来的氧化铝. 随着粉料中 AlF_3 含量的增加 (如图 1(b)、(c)), 针状形貌的物质逐渐增多, 经 EDX 分析该针状颗粒中含有 F 元素, 其组成接近氟黄玉, 经 XRD (如图 3(a)) 分析证实了该物质为氟黄玉. 由此可以判断热处理后的载体中氟黄玉随样品中 AlF_3 含量的增加而增加, 样品颗粒形貌由片状向针状转化. 从图 2 看出, 初始原料中的片状高岭土和颗粒状的 Al_2O_3 依然存在, 尽管随着 AlF_3 含量的增加 (如图 2(b)、(c)) 其形貌并未发生太大的改变, 由此可以推断生成氟黄玉的反应几乎没有发生, 其中添加的 Al_2O_3 并未参加反应. 该结果显示, 与添加 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 为组分的初始原料相比, 添加 Al_2O_3 颗粒的初始组分中 Al_2O_3 并未参加氟黄玉生成的反应, 这是由于在热处理过程中 Al_2O_3 化学性能比较稳定, 而由 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 分解而来的 Al_2O_3 化学活性相对较高更易参与反应生成氟黄玉.

从图 3(a) 中发现, 以 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 为添加铝源, 随着 AlF_3 的添加, 样品衍射图中出现黄玉衍射峰, 并且随着 AlF_3 量的增加其峰值变强, 此时样品主要由莫来石、黄玉及一些玻璃相组成. 而在相同条件下, 由 Al_2O_3 作为添加铝源, 其样品 X 射线衍射图 (如图 3(b)) 同图 3(a) 相比, 尽管随着 AlF_3 的添加出现了黄玉衍射峰, 并且随着 AlF_3 量的增加其峰值略微变强, 但样品中氟黄玉的峰强非常弱, 此时样品主要由莫来石、刚玉和少许的氟黄玉组成. 样品 XRD 分析结果同图 1 和图 2 的微观形貌表征分析结果相一致.

由不同铝源组成, AlF_3 含量 10wt% 的样品经 950°C 2h 热处理后, 在 1520°C 下保温 5h 制得的载体 SEM 照片如图 4 所示. 以 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 作为添加铝源的样品具有发育良好的针状结构并且具有很好的孔结构如图 4(b), 而以 Al_2O_3 作为添加铝源的样

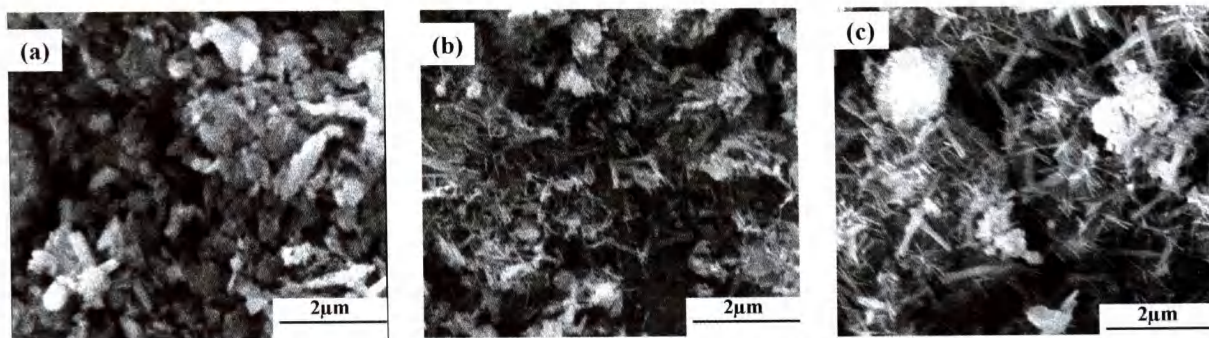


图 1 以 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 为铝源, 添加不同含量 AlF_3 的样品在 950°C 热处理后的 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of samples made of $\text{Al}(\text{OH})_3$ -kaolin mixture with different contents of AlF_3 heat-treated at 950°C

(a) 0wt%; (b) 6wt%; (c) 10wt%

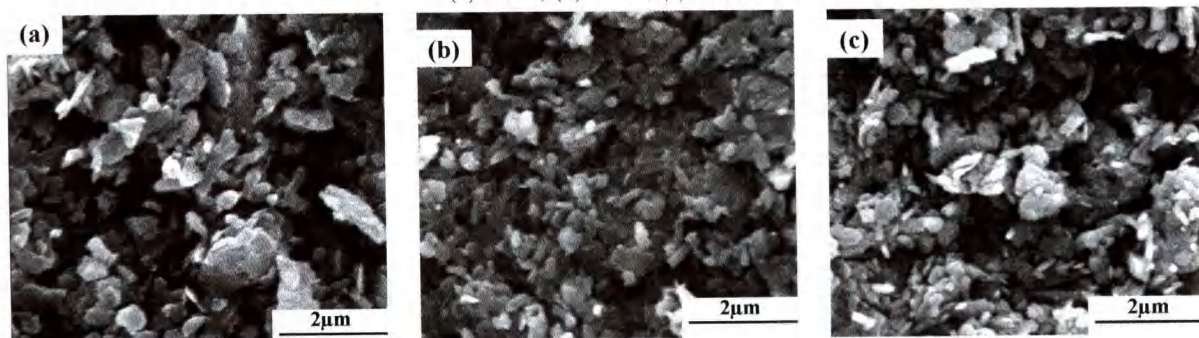


图 2 以 Al_2O_3 为铝源, 添加不同含量 AlF_3 的样品在 950°C 热处理后的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of samples made of Al_2O_3 -kaolin mixture with different contents of AlF_3 heat-treated at 950°C

(a) 0wt%; (b) 6wt%; (c) 10wt%

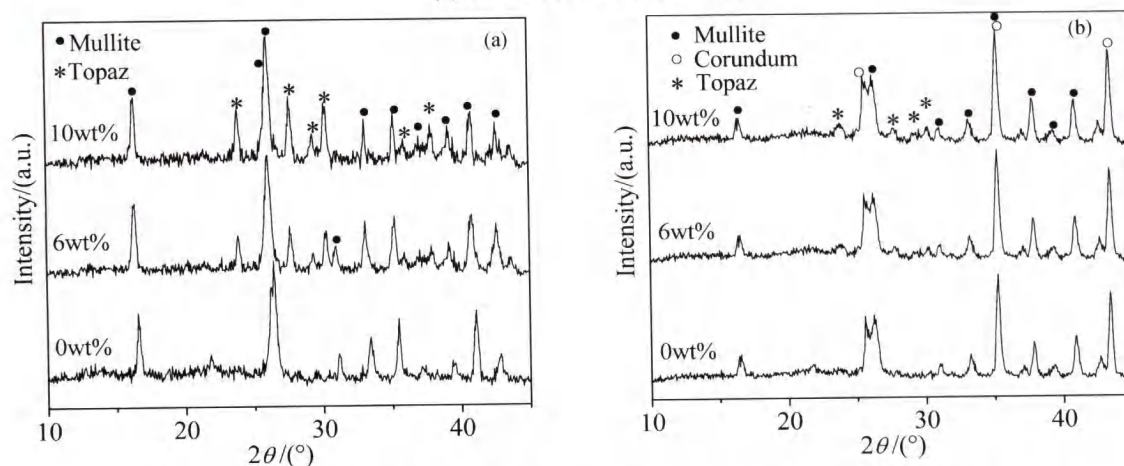


图 3 分别以 (a) $\text{Al}(\text{OH})_3$ -kaolin 和 (b) Al_2O_3 -kaolin 为组成, 添加不同含量 AlF_3 的样品在 950°C 热处理 2h 后的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of samples made of (a) $\text{Al}(\text{OH})_3$ -kaolin, (b) Al_2O_3 -kaolin mixtures with different amounts of AlF_3 heat-treated at 950°C for 2h

品只有很少的针状结构如图 4(a). 对两种样品分别进行孔结构表征, 由 Al_2O_3 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 为添加铝源的样品其孔隙率分别为 35% 和 43%, 其对应的平均孔径分别为 0.56 和 $1.50\mu\text{m}$. 对 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 为添加铝源的样品进行三点抗折强度测定, 其强度为 36MPa . 两种样品相组成分析如图 5. 由图 5 可见, 两种不

同原料组成的样品烧成后其相组成主要为莫来石相, 同时还有少许方石英相和刚玉相. 从上面结果可以推断以 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 作为添加铝源, 在相同的条件下更容易制备出这种发育良好的针状结构多孔莫来石陶瓷载体.

3.2 针状结构多孔莫来石载体制备过程中的反应

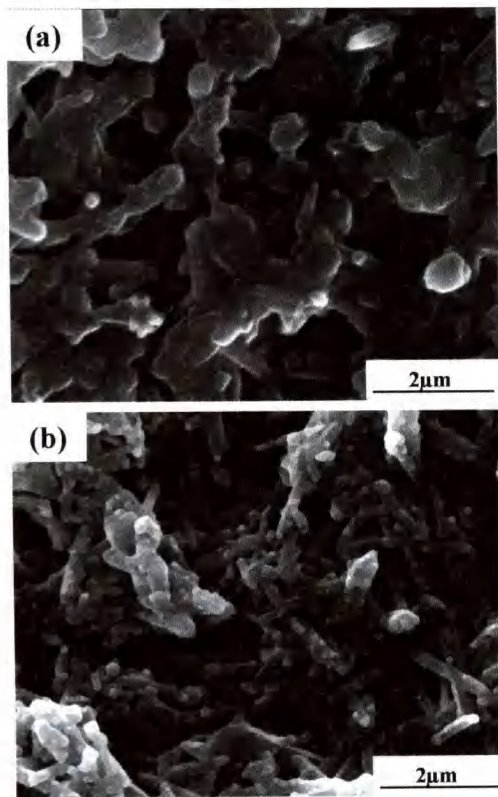


图 4 AlF_3 含量为 10wt%, 添加不同铝源在 1520°C 烧成的多孔莫来石载体的 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of porous mullite made of (a) Al_2O_3 -kaolin and (b) $\text{Al}(\text{OH})_3$ -kaolin mixtures doped with 10wt% AlF_3 sintered at 1520°C

(a) Al_2O_3 -kaolin; (b) $\text{Al}(\text{OH})_3$ -kaolin

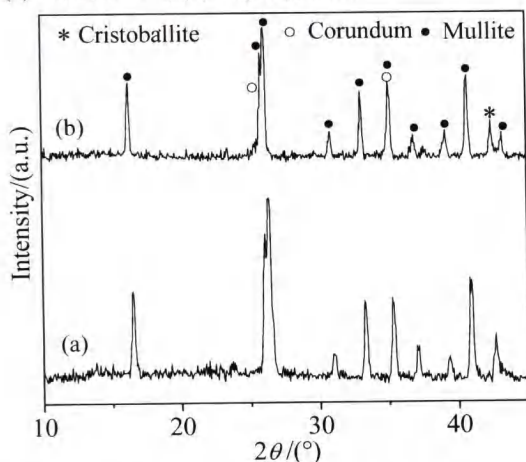


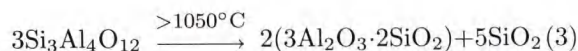
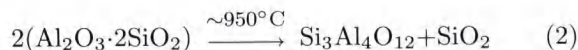
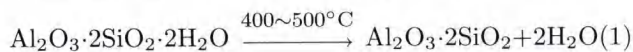
图 5 AlF_3 含量为 10wt%, 添加不同铝源在 1520°C 烧成的多孔莫来石载体的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns of porous mullite made of (a) Al_2O_3 -kaolin and (b) $\text{Al}(\text{OH})_3$ -kaolin mixtures doped with 10wt% AlF_3 sintered at 1520°C

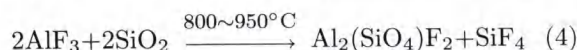
(a) Al_2O_3 -kaolin; (b) $\text{Al}(\text{OH})_3$ -kaolin

高岭土在加热过程中, 不同的热处理温度

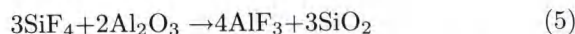
下主要发生如式 (1)、(2) 和 (3) 反应 [20].



本研究采用预处理的高岭土作为初始原料之一, 根据文献报道 [4,21,22], 本实验针状结构莫来石多孔载体的制备过程中主要发生了如下反应:



在该反应 (4) 步骤中生成的 SiF_4 与粉料中的 Al_2O_3 反应生成 AlF_3 和 SiO_2 如下式 (5):



反应 (4) 和 (5) 同时进行直到原料中的 AlF_3 、 SiO_2 和 Al_2O_3 被转化为针状的黄玉晶体. 当温度升高到 1200°C 后, 针状黄玉晶体开始分解生成针状结构的莫来石如下式 (6):



在该制备过程中氟黄玉的生成反应是重要的一步, 氟黄玉的生成量对随后针状结构莫来石的生成起着关键作用, 该结果同文献 [4] 报道相一致. 由于针状结构莫来石在形成的过程中消耗掉了粘土矿物中过量的 SiO_2 , 同时生成了具有刚性骨架结构的针状结构莫来石, 从而使多孔载体具有较高的孔隙率 (>35%) 和相对高的孔径 ($1.5\mu\text{m}$).

4 结论

1. 采用高岭土为原料, 通过添加合适的铝源, 以 AlF_3 为助剂可以制备出发育良好的针状结构莫来石多孔陶瓷载体. 针状结构莫来石形成机制为气固反应, 在针状结构莫来石形成前首先形成了氟黄玉, 并且与氟黄玉的形成量有关.

2. 氟黄玉的形成与初始原料和添加助剂密切相关. 在 $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{kaolin}$ 为初始原料的组成中, 氟黄玉的生成量随 AlF_3 添加量的增加而增加, 并且很容易转化成针状结构的莫来石, 而在 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{kaolin}$ 组成的初始原料中很少有针状结构莫来石形成.

3. 以 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 为添加铝源, 原位反应烧结一步 (无需酸滤或碱滤处理) 制备出了具有较高的孔隙率 (>35%) 和相对高的孔径 ($1.5\mu\text{m}$) 的针状结构

多孔莫来石载体, 其机械强度 >30MPa.

参考文献

- [1] 徐南平. 面向应用过程的陶瓷膜材料设计、制备与应用. 北京: 科学出版社, 2005. 1.
- [2] 章俞之, 于云, 宋力昕, 等. 硅酸盐学报, 2005, **33** (8): 921-925.
- [3] 俞建长, 徐卫军, 胡胜伟, 等 (YU Jian-Chang, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2005, **20** (5): 1250-1256.
- [4] Miao X. *Materials Letters*, 1999, **38** (3): 167-172.
- [5] Kazemimoghadam M, Pak A, Mohammadi T. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2004, **70**: 127-134.
- [6] 靳喜海, 高濂, 郭景坤 (JIN Xi-Hai, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2001, **16** (3): 555-558.
- [7] Mohammadi T, Pak A. *Separation and Purification Technology*, 2003, **30** (3): 241-249.
- [8] Liu Y F, Liu X Q, Li G, et al. *Journal of Materials Science*, 2001, **36** (15): 3687-3692.
- [9] Katsuki H, Furuta S, Shiraishi A, et al. *J. Porous Mater.*, 1996, **2** (4): 299-305.
- [10] Saito Y, Hayashi S, Yasumori A, et al. *J. Porous Mater.*, 1996, **3** (4): 233-239.
- [11] Katsuki H, Furuta S, Komarneni S. *J. Porous Mater.*, 1996, **3** (2): 127-131.
- [12] Katsuki H, Takagi H, Matsuda O. *Ceram. Trans.*, 1993, **31**: 137-146.
- [13] Locsei B. *Nature*, 1961, **190** (4779): 907-908.
- [14] Okada K, Otsuka N. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1989, **8** (9): 1052-1054.
- [15] Ismail M G M U, Arai H, Nakai Z, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1990, **73** (9): 2736-2739.
- [16] Chen Yongjun, Chi Bo, Liu Qiuxiang, et al. *Chem. Commun.*, 2006, **26**: 2780-2782.
- [17] Shin Hyunho, Kim Cheol-Soo, Chang Soon-Nam. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2000, **83** (5): 1237-1240.
- [18] Chen Yung-Feng, Wang Moo-chin, Hon Min-Hsiung. *Journal of the Ceramic Society of Japan.*, 2003, **111** (8): 537-543.
- [19] ASTM. Standard Test Methods for Pore Size Characteristics of Membrane Filters by Bubble Point and Mearn Flow Pore Test. F316-03, 2003.
- [20] Chen Yung-Feng, Wang Moo-Chin, Hon Min-Hsiung. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2004, **24** (8): 2389-2397.
- [21] Haught D A, Talmy I G. Preparation of Mullite Whiskers from Al₂O₃, SiO₂ and AlF₃ Powders. U.S.:4910172. 1990.
- [22] Haught D A, Talmy I G. Preparation of Mullite Whiskers. US. 4911902. 1990.