

烧成温度对合成莫来石陶瓷膜的影响

漆志飞, 陈纲领, 漆虹, 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: 以正硅酸乙酯、硝酸铝和氟化铝为原料, 采用溶胶-凝胶法在多孔莫来石陶瓷载体上原位反应烧结合成了晶须状多孔莫来石陶瓷膜. 考察了在 1 200, 1 300, 1 400, 1 500 ℃ 烧成温度、保温 2 h 后对莫来石相及其膜层表面微观结构的影响. 结果发现: 在烧成温度为 1 300 ℃ 时出现了莫来石相, 并随着烧成温度的升高, 莫来石相的特征峰增强; 在氟化铝质量分数为 10%、1 500 ℃ 保温 2 h 条件下, 膜层表面生长出长为 2.5 μm、宽为 0.5 μm、长径比(长/宽)为 5 的莫来石晶须, 并且此时形成的莫来石晶须比较均匀, 莫来石陶瓷膜平均孔径为 0.75 μm 左右, 纯水通量为 725 L/(m²·h).

关键词: 莫来石; 晶须状结构; 原位反应烧结; 陶瓷膜

中图分类号: TQ028.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-8924(2009)04-0064-04

多孔陶瓷膜作为无机膜的一种, 由于具有热稳定性和化学稳定性高、耐压强度大等有机膜所无法比拟的特点, 近年来在分离领域得到了广泛的应用^[1]. 目前, 研究和应用比较活跃的是用 Al₂O₃, ZrO₂, TiO₂, SiO₂ 等材料制备的陶瓷膜, 其优点是耐腐蚀性能好, 缺点是这些材料制备的膜层表面是球状或是椭球状, 导致膜层孔隙率低、调控困难. 莫来石(Mullite)是 Al₂O₃-SiO₂ 二元相图系统中唯一稳定的结晶硅酸铝, 其化学组成介于 3Al₂O₃·2SiO₂ 和 2Al₂O₃·SiO₂ 之间, 具有耐高温、耐磨损、抗氧化、热膨胀系数较小、高温强度大、抗热震性能较好及具有高温蠕变小等优异性能, 日益受到人们的重视^[2,3].

目前, 莫来石晶须作为无机材料研究领域中的热点之一, 引起了国内外学者的广泛兴趣. Haught 等^[4]通过煅烧 Al₂O₃、SiO₂ 和 AlF₃ 的粉末混合物合成了莫来石晶须. 混合原料在大约 1 200 ℃ 时反应生成莫来石晶须和 SiF₄. Shinobu 等^[5]以硫酸铝、硫酸钾和二氧化硅为原料, 通过熔融法在 1 100 ℃、保温 3 h 条件下合成了针状莫来石颗粒, 针状莫来石长 2~5 μm、宽 0.2~0.5 μm. Lee 等^[6]以硝酸铝和硅溶胶为原料, 考察了溶胶中不同的硅、铝比和不同

的 pH 值在 1 600 ℃、保温 3 h 条件下合成的莫来石微观形貌. 但上述研究仅关注于莫来石晶须粉体材料的制备及其在耐火材料方面的应用, 而对于晶须状莫来石在陶瓷膜方面的制备及其应用的报道却很少见. 由于晶须状莫来石具有的针状骨架, 既可以增强陶瓷膜的强度和机械性能^[7], 又可以使陶瓷膜具有更好的分离选择性和更高的通量^[8], 这对于提高工业上陶瓷膜的通量将有重要意义.

Ke 等^[8]采用晶须状钛酸盐和晶须状勃姆石为原料, 在陶瓷膜支撑体表面涂敷了晶须状氧化钛中间层和晶须状氧化铝分离层, 其中氧化钛晶须长 20~30 μm, 宽 40~100 nm; 氧化铝晶须长 60~100 nm, 宽 2~5 nm, 与传统相同孔径氧化铝陶瓷膜相比, 这种表面网状的陶瓷膜具有很高的选择性、具有高于传统氧化铝陶瓷膜的通量. 因此, 为了提高陶瓷膜的通量, 如果采用原位反应烧结法在陶瓷膜支撑体表面合成晶须状莫来石膜层是制备具有高孔隙率和高通量的一种理想、简单的方法, 而相关报道却不多见. 本文以正硅酸乙酯 (TEOS)、硝酸铝和氟化铝为原料, 乙醇和去离子水为溶剂, 用溶胶-凝胶法在莫来石陶瓷膜支撑体表面原位反应生长晶须状莫来

收稿日期: 2008-03-20; 修改稿收到日期: 2008-04-30

基金项目: 国家“973”计划项目(2003CB615707); 国家自然科学基金资助项目(20436030)

作者简介: 漆志飞(1982-), 男, 江西省丰城人, 硕士生, 从事膜分离. * 通讯联系人 xingwh@njut.edu.cn

石陶瓷薄膜,初步研究了样品在不同烧成温度下对莫来石前驱体晶相和薄膜微观结构的影响。

1 实验部分

1.1 莫来石膜的制备

将化学纯的硝酸铝(浓度 99.0%,中国上海新宝精细化工厂)溶解于去离子水中,正硅酸乙酯(浓度 28.4%,国药集团化学试剂有限公司)溶解于乙醇中。在硝酸铝溶液中按 $n(\text{Al}_2\text{O}_3)/n(\text{SiO}_2) = 3/2$ (摩尔比)缓慢滴加正硅酸乙酯溶液,充分搅拌均匀后在搅拌状态下加入一定量的 AlF_3 粉体(国药集团化学试剂有限公司)作为添加剂,然后在溶胶中加入分散剂、增稠剂,高速搅拌 2 h,并在搅拌过程中加入消泡剂,最后在超声波清洗器(KQ-50B型超声波清洗器,昆山市超声仪器厂)中超声 30 min 得到制膜液。制膜液的主要参数如表 1 所示。

表 1 莫来石制膜液的参数

Table 1 Parameters of mullite sol

固含量/ %	pH	黏度/ (mPa · s)	平均粒径/ μm
2	0.93	5.06	1.90
5	1.05	5.85	1.96
10	1.27	6.50	2.04

选取平均孔径为 1.25 μm 、孔隙率为 40% 片式(直径 2.726 cm,厚 0.170 cm)莫来石陶瓷膜支撑体,以配制好的制膜液,采用“浸浆成型法”在支撑体表面形成湿膜,经干燥后,放入程序升温电炉中在 1 200 ~ 1 500 $^{\circ}\text{C}$ 下保温 2 h 获得膜的成品。

1.2 样品的表征

采用旋转黏度计(DV-II+美国 Brookfield 公司)测量制膜液的黏度;激光粒度分析仪(Zeta Size-3000,英国 Malvern 公司)表征制膜液的粒径分布;扫描电子显微镜(SEM,Quanta200型,荷兰 FEI 公司)对样品微观形貌进行表征;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变化情况进行表征。采用阿基米德法(GB 1996-80)测定多孔陶瓷膜的孔隙率;样品的平均孔径及孔径分布采用本所自制的装置测定。

2 结果与讨论

2.1 烧成温度对莫来石相形成的影响

莫来石晶相的形成与烧成温度有着非常密切的

关系,利用 XRD 研究了烧成温度对莫来石晶相的影响。图 1 分别为莫来石前驱体在 1 200,1 300,1 400 和 1 500 $^{\circ}\text{C}$ 保温 2 h 条件下烧成样品的 XRD 谱图。如图 1 所示前驱体在 1 200 $^{\circ}\text{C}$ 下煅烧 2 h 后,出现了非常微弱的衍射峰,说明在该条件下还没有形成完善的晶相结构;在经过 1 300 $^{\circ}\text{C}$ 下保温 2 h 后,XRD 谱图出现了几个尖锐的衍射峰,通过与莫来石晶体的 XRD 标准谱相对照,证实这些峰来源于莫来石相结构。从 XRD 的表征结果来看,莫来石的衍射特征峰随着煅烧温度的升高而明显增强,至 1 500 $^{\circ}\text{C}$ 莫来石化比较完全。这与 Lee 等^[6]以硝酸铝和硅溶胶为原料合成莫来石的结果类似,这也说明烧成温度是影响莫来石晶相生成的一个重要的参数。

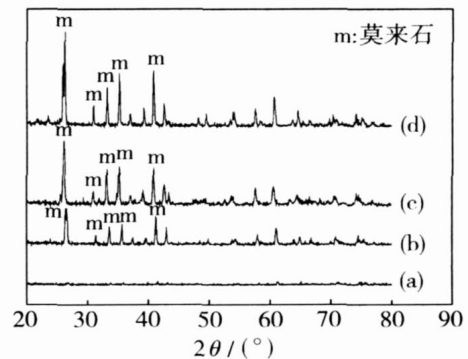


图 1 不同烧成温度下样品的 XRD 谱图

Fig. 1 X-ray diffraction (XRD) patterns of the specimens sintered at different temperatures

2.2 莫来石相的微观形貌

氟化铝质量分数为 10%、不同温度下制得的莫来石膜层的表面形貌照片如图 2 所示。从图 2 中可以看出,莫来石前驱体烧成后其微观形貌为晶须状(或柱状)。其中 1 200 $^{\circ}\text{C}$ 烧成后晶须状不太明显,1 300 $^{\circ}\text{C}$ 和 1 400 $^{\circ}\text{C}$ 烧成后晶须的微观形貌比较粗糙,并且长径比大小不均匀;氟化铝质量分数为 10%、1 500 $^{\circ}\text{C}$ 烧成后制得的膜表面晶须微观形貌比较清晰,晶须长约为 2.5 μm ,宽约为 0.5 μm ,长径比比较均匀。从图 2 中可以看出,氟化铝含量的增加有利于形成更多的晶须。该结果与文献^[9]报道类似,氟元素的引入有利于形成莫来石晶须,但是氟化铝含量过多时,制膜液的黏度会过大,这不利于形成完整的膜层。

氟化铝质量分数 10% 的莫来石前驱体于 1 500

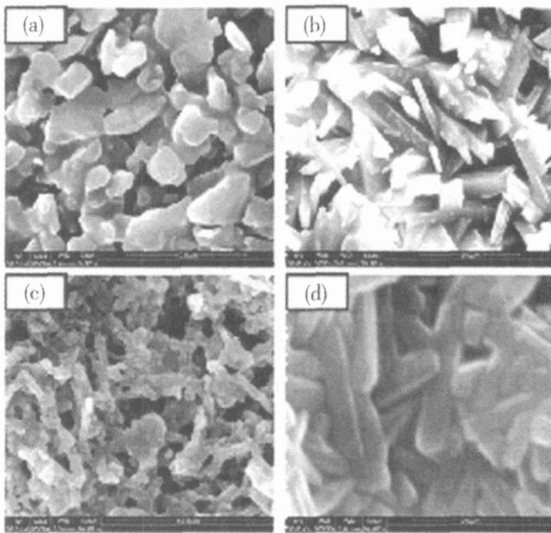


图2 氟化铝质量分数为10%在1 200 (a)、1 300 (b)、1 400 (c)、1 500 (d)、2 h 烧结后膜层表面 SEM 图

Fig. 2 SEM photographs of surface for the 10% aluminum fluoride specimens sintered at 1 200 (a), 1 300 (b), 1 400 (c), and 1 500 (d) for 2 h

、2 h 烧成条件下莫来石薄膜的断面 SEM 如图3。从图3中可以看出该种陶瓷膜为一种不对称结构,膜厚比较均匀,莫来石薄膜的膜层厚约为18 μm,膜层与支撑体的结合也比较好,形成的膜层是比较完整的膜层,没有直接渗透进入支撑体层。

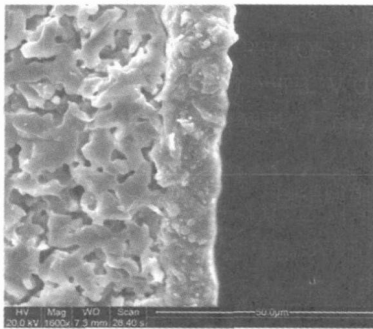


图3 氟化铝质量分数为10%在1 500、2 h 烧结后膜层断面 SEM 图

Fig. 3 SEM photographs of cross - section for the 10% aluminum fluoride specimens sintered at 1 500 for 2 h

2.3 莫来石薄膜的孔径分布及纯水通量

制备的多孔莫来石薄膜孔径分布(如图4)与烧结温度和莫来石前驱体液中氟化铝质量分数是密切相关的。氟化铝质量分数为2%、5%和10%于1 400 烧结后其平均孔径分别为0.83 μm,0.91 μm,0.92 μm,1 500 烧结后其平均孔径分别为0.89

μm,0.93 μm,0.75 μm。涂膜前的莫来石载体在标准状况下(0.1 MPa,25)纯水通量为2 460 L/(m²·h),涂敷不同氟化铝质量分数的制膜液于1 400和1 500 温度下烧结后的莫来石膜片纯水通量如图5所示。从图5可以看出,1 400 温度下随着氟化铝质量分数增大,纯水通量略有增大,这与孔径增大是一致的。而1 500 下,当氟化铝质量分数为10%时,表现出通量下降的状态,此时膜孔径为0.75 μm。对应纯水通量为725 L/(m²·h)。这可能是因为氟化铝质量分数为10%在1 500 高温烧结后,晶须状莫来石有部分熔融在一起,以至于减小了晶须状莫来石交叉的空间,从而其孔径也变小了。

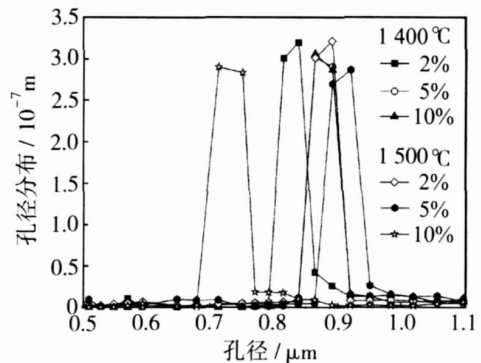


图4 不同氟化铝质量分数于1 400 和1 500 烧结条件下莫来石薄膜的孔径分布

Fig. 4 Pore diameter distribution of mullite membrane sintered at 1 400 and 1 500 temperatures with different aluminum fluoride

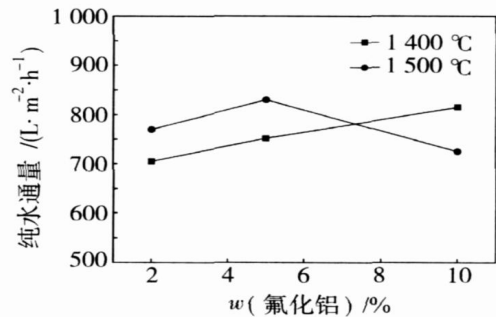


图5 氟化铝质量分数为2%、5%、10%于1 400 和1 500 烧结条件下莫来石膜的纯水通量

Fig. 5 The pure water flux of mullite membrane sintered at 1 400 and 1 500 temperatures with aluminum fluoride of 2%, 5%, 10%

3 结论

1) 以正硅酸乙酯、硝酸铝和氟化铝为原料,采

用溶胶-凝胶法在平均孔径为 $1.25\ \mu\text{m}$ 莫来石陶瓷支撑体上,经高温热处理制备出晶须状莫来石薄膜,通过改变热处理工艺制得了长约为 $2.5\ \mu\text{m}$,宽约为 $0.5\ \mu\text{m}$,长径比为 5 的莫来石晶须。

2) $1400\ ^\circ\text{C}$ 烧结温度下制得的莫来石膜,其最可几孔径和纯水通量随制膜液固含量的增加而增大,但在 $1500\ ^\circ\text{C}$ 烧结温度下,氟化铝质量分数为 10% 的莫来石膜最可几孔径和纯水通量比 2% 和 5% 的都要小。

3) 通过改变烧结温度或制膜液中氟化铝含量,可以获得不同孔结构和渗透性能的莫来石膜。

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 [M]. 北京:科学出版社,2005,1-10.
- [2] 袁建君,刘智恩,韩玉. 莫来石晶须制备新工艺与生长机理[J]. 无机材料学报,1996,11(1):101-106.
- [3] 蔡舒,孟佳宏,杨正方,等. 柱状自生长莫来石的制备及显微结构[J]. 硅酸盐学报,1998,26(2):198-205.
- [4] Haught D A, Talmy I G. Preparation of mullite whiskers from AlF_3 , SiO_2 and Al_2O_3 powders. US Pat, 4910172 [P]. 1990.
- [5] Shinobu H, Akira Y. Synthesis of needlelike mullite particles using potassium sulfate flux [J]. J Eur Ceram Soc, 2000,20:397-402.
- [6] Lee J E, Kim J W, Jung Y G, et al. Effects of precursor pH and composition on the grain morphology and size of mullite ceramics in aqueous system [J]. Materials Letters, 2003,57:3239-3244.
- [7] Miao X. Porous mullite ceramics from natural topaz [J]. Mater Let, 1999,38:167-172.
- [8] Ke X B, Zhu H Y, Gao X P, et al. High-performance ceramic membranes with a separation layer of metal oxide nanofibers [J]. Adv Mater, 2007,19:785-790.
- [9] Mohamed G M U, Hiroshi A, Zenjiro N, et al. Mullite whiskers from precursor gel powders [J]. J Am Ceram Soc, 1990,73(9):2736-39.

Effect of the sintering temperatures on the structure and performance of synthesizing mullite membrane

QI Zhifei, CHEN Gangling, QI Hong, XING Weihong*

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

Abstract: The whisker structured macro-porous mullite membrane was prepared on macro-porous mullite supports using tetraethoxysilane (TEOS), aluminum nitrate enneahydrate and aluminum fluoride as the starting materials by sol-gel method. Crystallization phase development and microstructure of the resulted membrane was studied by XRD and SEM, which was made with the different sintering temperatures of 1200 , 1300 , 1400 and $1500\ ^\circ\text{C}$ for 2 h. The results illustrate that mullite was formed above $1300\ ^\circ\text{C}$ and its crystallinity improved steadily with further increasing sintering temperature; after sintering at the temperature of $1500\ ^\circ\text{C}$ for 2 h with solid content of 10%, the mullite whisker was $2.5\ \mu\text{m}$ in length, $0.5\ \mu\text{m}$ in width, the aspect ratio (length/width) was about 5 and the mullite whisker was more uniform. The average pore size of mullite membrane was about $0.75\ \mu\text{m}$ and the pure water flux was $725\ \text{L}/(\text{m}^2\ \text{h})$.

Key words: mullite; whisker; in situ reaction sintering; ceramic membrane

2009 亚太海水淡化及水再利用会议在青岛召开

2009 海洋科技与经济发展论坛于 2009 年 7 月 9 日在青岛举行开幕式。中国工程院旭日干副院长、高从堦院士、侯保荣院士;中国科学院郑守仪院士、胡敦欣院士以及来自国内外的 400 余名学者出席了本次会议开幕式。开幕式前的 7 月 8 日下午,大会分 2009 亚太海水淡化及水再利用会议、生态系统水平的海水养殖国际研讨会两个板块,分别进行为期一天半的交流与研讨。来自 10 多个国家的海洋专家学者、从事海水淡化研究的科技工作者及企业负责人参加了本次会议。据悉本次论坛已经连续举办了十届。