

研究报告

# 包覆型 - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉体的制备及表征

漆 虹, 胡锦涛, 范益群 \*

(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:** 以平均粒径为  $22\ \mu\text{m}$  和  $0.5\ \mu\text{m}$  的 -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉体为起始原料(以下分别简称  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (C) 和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (F)), 分别以聚乙烯亚胺(PEI)和聚甲基丙烯酸铵(APMA)为聚合物电解质, 采用非均相凝固法将  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (F) 颗粒均匀地包覆在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (C) 粉体表面. 重点考察了聚合物电解质的吸附时间、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  (C)/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  (F) 的质量比、两种分子量的 PEI 对包覆型氧化铝粉体制备的影响. 当  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (C)/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  (F) 的质量比为 1:3, 经过分子量约为 60 000 的 PEI 处理 2 h 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (C) 粉体表面均匀地包覆了  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (F) 颗粒(经 APMA 处理 2 h). 采用该包覆型粉体制备出片状多孔支撑体, 其孔隙率为 35.8%, 平均孔径为  $2.9\ \mu\text{m}$ , 纯水通量为  $205\ \text{m}^3/(\text{m}^2\ \text{h}\ \text{MPa})$ .

**关键词:** 陶瓷膜; 支撑体; 非均相凝固法; -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 包覆型粉体

**中图分类号:** TQ174.75+8.22; TM285 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-8924(2010)01-0009-04

随着世界范围对过程工业节能减排技术需求的日益提高, 具有纳米结构的陶瓷纳滤膜、渗透汽化膜和气体分离膜已成为陶瓷膜领域的研究热点<sup>[1-4]</sup>, 高性能多孔陶瓷支撑体是此类陶瓷膜制备的基础. 采用包覆型粉体<sup>[5-7]</sup>制备多孔支撑体可以有效地避免机械混合过程中不同尺度的粉体分布不均匀的问题<sup>[8]</sup>, 如图 1 所示. 如果能够将亚微米氧化铝均匀地包覆在骨料氧化铝颗粒的周围, 不仅能够通过亚微米颗粒的优异烧结活性在高温下获得支撑体的强度, 而且采用这种包覆型粉体能够在保证支撑体耐酸碱腐蚀性性能的基础上, 有效降低支撑体的烧成温度. 目前包覆型陶瓷粉体的制备方法主要有沉淀法<sup>[9]</sup>、溶胶法<sup>[7]</sup>、非均相成核法<sup>[10]</sup>、醇盐水解法<sup>[11]</sup>和非均相凝固法<sup>[12]</sup>等. 非均相凝固法是通过粉体的表面改性使包覆粉体与被覆粉体带相异电荷, 在静电力作用下, 实现包覆型粉体的制备. 这种方法的特点是: 过程控制相对简单, 包覆颗粒与被覆颗粒可以形成紧密结合, 包覆层厚度可以通过包覆颗粒大小来调节, 非常符合多孔陶瓷膜载体制备过程中对起始粉体的要求. Garino 等<sup>[12]</sup>采用此方法实现了将

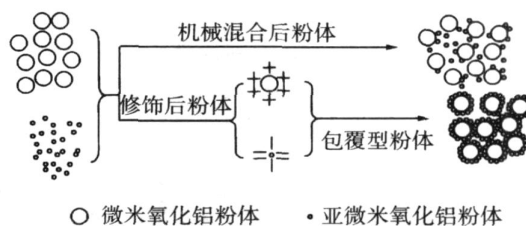


图 1 机械混合与包覆型粉体制备过程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of prepared alumina powders via simple mixing and polyelectrolyte coating, respectively

平均粒径为  $0.45\ \mu\text{m}$  的氧化铝粉体均匀地包覆在粒径小于  $30\ \mu\text{m}$  的氧化铝粉体表面. 但是笔者没有报道过程参数的变化对粉体包覆效果的影响结果; 并且仅制备出包覆型粉体, 未考察后续用于多孔陶瓷支撑体制备的效果.

本文借鉴这一研究思路, 采用  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (C) 和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (F) 作为原料, 以聚甲基丙烯酸铵 (Ammonia Polymethacrylate, APMA) 和聚乙烯亚胺 (Polyethylenimine, PEI) 作为聚合物电解质, 通过非均相凝固法, 将  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (F) 颗粒均匀地包覆在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (C) 颗粒

收稿日期: 2008-10-14; 修改稿收到日期: 2008-12-15

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(2003CB615707); 国家自然科学基金重点项目(20436030)

作者简介: 漆虹(1974-), 男, 甘肃渭源人, 工学博士, 副研究员, 从事多孔陶瓷支撑体和微孔陶瓷膜的制备及应用.

\* 通讯联系人 yiqunfan@njut.edu.cn

表面.重点考察了过程参数(聚合物电解质的吸附时间,两种氧化铝粉体的质量比,不同分子量的 PEI)对包覆型氧化铝粉体制备的影响.并对采用该粉体制备出的载体性能进行了初步评价.

## 1 实验部分

### 1.1 包覆型 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉体的制备过程

1) 在搅拌条件下,向 360 mL 去离子水(电导率:  $7 \mu\text{S}/\text{cm}$ ,南京工业大学自制)中加入 40 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (C) 和 PEI(分子量 50 000 ~ 60 000 和分子量约 60 000, 美国 ACROS 公司,以下分别简称为 PEI56 和 PEI6),搅拌一定时间后,静置 10 min,移去上层液,用去离子水洗涤粉体数次,直到体系的 pH 值约为 9.0;

2) 在搅拌条件下,向 1 080 mL 去离子水中加入亚微米级  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (F) 120 g,在搅拌、超声条件下分散 10 min 后,加入 12 g 的 APMA(R. T. Vanderbilt Company Inc. USA);

3) 将 1) 中制备的微米级  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (C) 悬浮液加到 2) 中的亚微米级  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (F) 悬浮液中,搅拌 10 min 后静置 5 min,移去上层液,将得到的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉体在 100 条件下干燥后,待用.

### 1.2 片状多孔支撑体的制备过程

称取一定量 1.1 中制备的包覆型  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉体,加入少量粘结剂和润滑剂后,采用粉末压片机(型号:769 YP - 24B,天津市科器高新技术公司),通过干压成型,在 8 MPa 下制备出直径为 28 mm,厚度为 2.6 mm 的片状支撑体生坯,干燥后,在程序升温电炉(型号: SX2 - 14 - 17,无锡环球炉业工程有限公司)中高温烧成.

### 1.3 包覆型粉体的表征

采用 Zetasizer3000 激光粒度仪(英国 Malvern 仪器有限公司)分析粉体的粒径分布;采用 Zeta 电位分析仪(英国 Malvern 仪器有限公司)测定修饰后粉体的 Zeta 电位值;采用扫描电子显微镜(SEM, LEO1530VP)观察  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉体的包覆情况;片状支撑体的孔隙率采用 GB 1966—80 的方法测定;支撑体的平均孔径以及孔径分布采用气体泡压法<sup>[13]</sup>测定.

## 2 结果与讨论

### 2.1 吸附时间和不同分子量的 PEI 对 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 包覆效果的影响

图 2 是经过不同分子量的 PEI 和 APMA 吸附

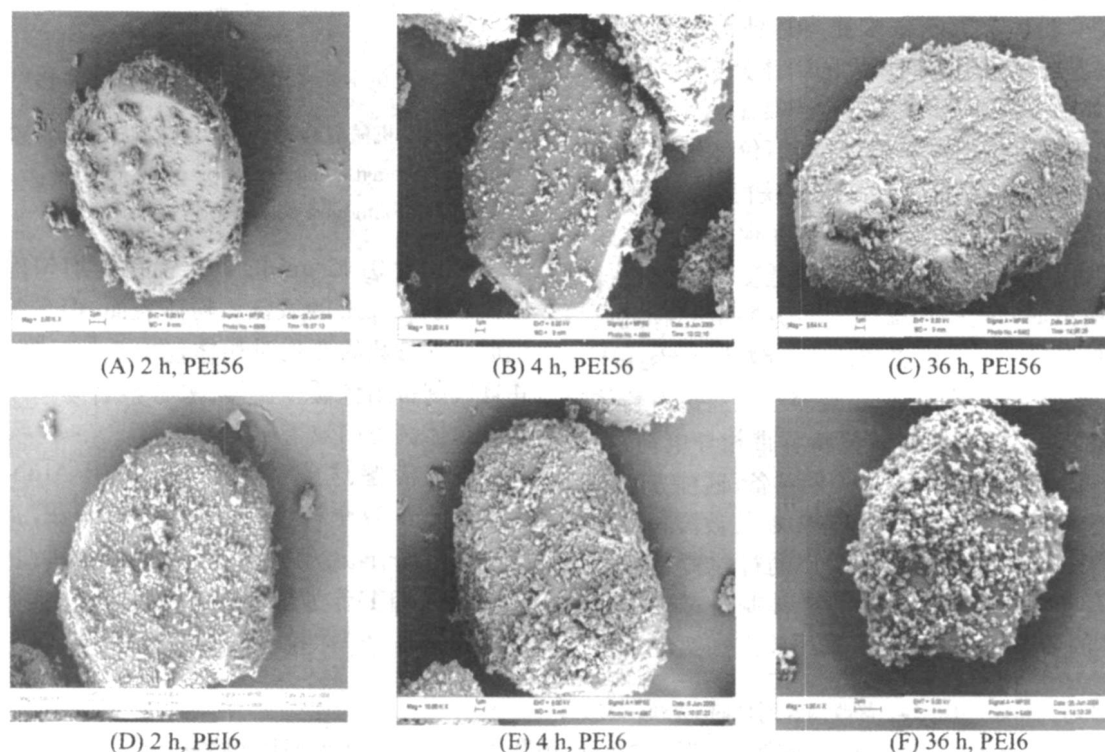


图 2 不同分子量的 PEI 和不同吸附时间条件下  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (C) 粉体的包覆效果

Fig. 2 Coating results of coarse  $\text{Al}_2\text{O}_3$  with fine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  using various MW PEI and adsorption time

不同时间后, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (F) 对 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (C) 粉体的包覆效果. 可以看出, 在相同的吸附时间下 (如图 2 的 A 和 D, B 和 E, C 和 F), 采用 PEI6 处理后的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (C), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (F) 在其表面的包覆量和包覆均匀性均好于用 PEI56 处理后的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (C). 用 PEI56 修饰过的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (C), 随着吸附时间的延长, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (F) 颗粒在其表面的包覆量逐渐增大, 且包覆均匀性提高. 而用 PEI6 修饰过的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (C), 随着吸附时间的延长, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (F) 颗粒在其表面的包覆效果变化不大. 为了

解释这一结果, 研究中测定了不同吸附时间下粉体的 Zeta 电位与溶液 pH 值的关系, 如图 3 所示. 从图 3 中可以看出, 当溶液的 pH 值在 6 ~ 10 时, 经过 PEI6 修饰过的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (C) 粉体对应的 Zeta 电位值 ( $\zeta_{PEI6}^+$ ) 都大于经过 PEI56 修饰过的粉体对应 Zeta 电位值 ( $\zeta_{PEI56}^+$ ), 即  $\zeta_{PEI6}^+ > \zeta_{PEI56}^+$ . 这就导致 pH 值在 6 ~ 10 的范围内  $|\zeta_{PEI6}^+ - \zeta_{APMA}^-| > |\zeta_{PEI56}^+ - \zeta_{APMA}^-|$ , 从而造成经过 PEI6 处理后的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (C), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (F) 在其表面的包覆效果优于经过 PEI56 处理后的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (C).

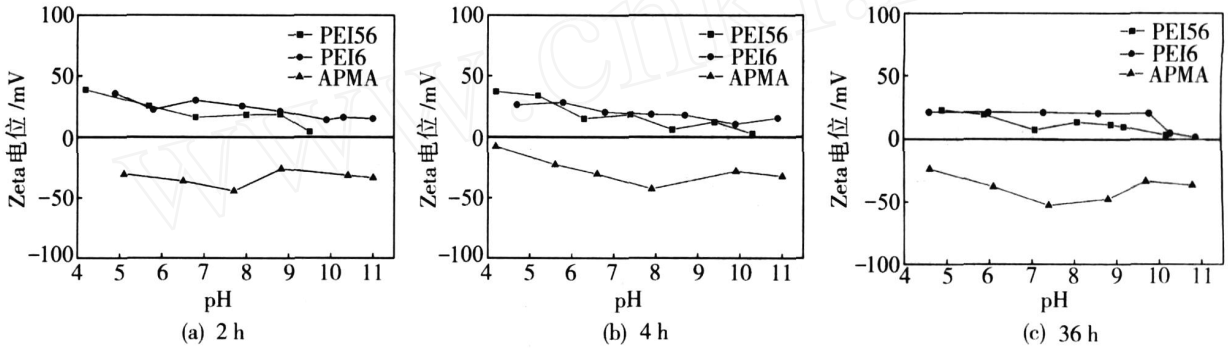


图 3 不同吸附时间下粉体的 Zeta 电位与溶液 pH 值的关系

Fig. 3 Zeta potential of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders versus pH of solutions under various adsorption time

2.2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (C) / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (F) (质量比) 对粉体包覆效果的影响

图 4 是 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (C) / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (F) 分别为 20 : 1, 1 : 1 和 1 : 3 的条件下, 分别采用 PEI6 和 APMA 为聚合

物电解质, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (F) 粉体对 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (C) 粉体的包覆情况. 从图 4 可以看出, 随着 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (F) 粉体质量分数的增加, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (F) 粉体对 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (C) 粉体表面包覆的数量增大, 且包覆均匀性提高.

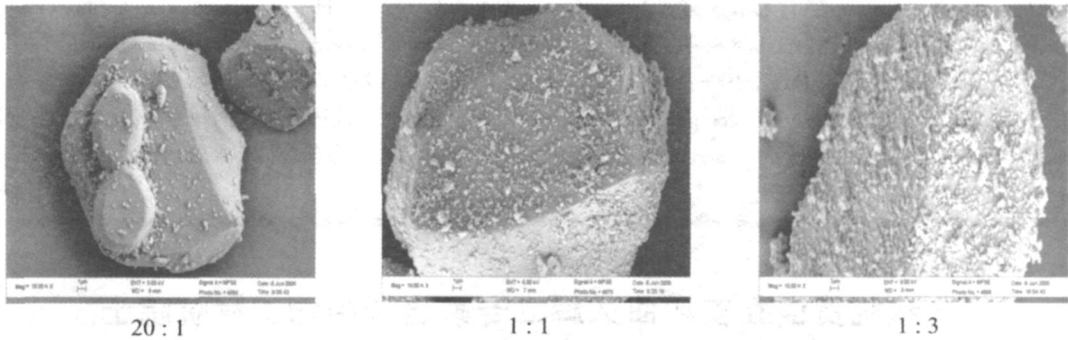


图 4 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (C) / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (F) (质量比) 对 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (C) 粉体包覆效果的影响

Fig. 4 Influence of mass ratio of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (C) to Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (F) on coating result

2.3 采用包覆型 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉体制备的片状支撑体的性能

表 1 是以 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (C) 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (F) 为起始原料, 分别采用简单机械混合和包覆型粉体的方法制备出的片状多孔支撑体经过 1 600 °C 烧成后的性能比较. 从表 1 中可以看出, 采用包覆型粉体制备的片状支撑体的孔径和渗透性能与采用机械混合粉体制备的支撑体相当, 但是三点弯曲强度高于采用机械混合

表 1 分别以机械混合粉体和包覆型粉体为原料制备的片状支撑体性能比较

Table 1 Comparison of performance of disk supports via simple mixing of alumina powders and coating route, respectively

支撑体制备所用原料	平均孔径 / μm	孔隙率 / %	纯水通量 / (m <sup>3</sup> · h <sup>-1</sup> · MPa <sup>-1</sup> )	三点弯曲强度 / MPa
机械混合粉体	2.9	38.5	199	26.8
包覆型粉体 (本研究)	2.9	35.8	205	33.8

粉体制备的支撑体,初步说明本研究制备的包覆型粉体的烧结活性高于简单机械混合得到的粉体。

### 3 结论

1) 本文以平均粒径为 22  $\mu\text{m}$  和 0.5  $\mu\text{m}$  的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉体为起始原料,分别以 PEI 和 APMA 为聚合物电解质,采用非均相凝固法将粒径为 0.5  $\mu\text{m}$  的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (F) 颗粒均匀地包覆在粒径为 22  $\mu\text{m}$  的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (C) 粉体表面。

2) PEI 的分子量的大小对包覆型  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉体的效果有重要影响。优化的包覆条件如下: $\text{Al}_2\text{O}_3$  (C)/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  (F) (质量比) 为 1:3,采用分子量约为 60 000 的 PEI 处理平均粒径为 22  $\mu\text{m}$  的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉体 2 h,采用 APMA 处理 0.5  $\mu\text{m}$  的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉体 2 h。

3) 采用上述包覆型  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉体制备的片状多孔支撑体的性能为:孔隙率:35.8%,平均孔径:2.9  $\mu\text{m}$ ,纯水通量:205  $\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$ 。

### 参 考 文 献

- [1] Burggraaf A J. Key point in understanding and development of ceramic membranes[A]. Processing of the Third Inter Conf on Inorganic Membranes[C]. Ma Yihua, ed. Worcester, Massachusetts, 1994:1 - 16.
- [2] Boncamp B C. Preparation of asymmetric ceramic membrane supports by dip - casting[A]. Burggraaf A J, Cot L, eds. Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology[C]. Amsterdam: Elsevier Press, 1996:141 - 221.
- [3] Biesheuvel P M, Verweij H. Design of ceramic membrane supports: permeability, tensile strength and stress[J]. J Membr Sci, 1999, (156):141 - 152.
- [4] Larbot A. Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology [M]. Elsevier science B V Amsterdam, The Netherlands: 1996. 119 - 139.
- [5] Liden E, Carlstrom E, Eklund L, et al. Homogeneous distribution of sintering additives in liquid - phase sintered silicon carbide[J]. J Am Ceram Soc, 1995, 78(7):1 761 - 1 768.
- [6] Djuricic B, McGarry D, Pickering S. The preparation of ultrafine ceria - stabilized zirconia particles coated with yttria[J]. J Mater Sci Lett, 1993, (12):1 320 - 1 323.
- [7] Wang Y H, Zhang Y, Liu X Q, et al. Sol - coated preparation and characterization of macroporous -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  membrane support[J]. J Sol - Gel Sci Tech, 2007, (41):267 - 275.
- [8] Wang Y H, Zhang Y, Liu X Q, et al. Microstructure control of ceramic membrane support from corundum - rutile powder mixture[J]. Powder Technol, 2006, (168):125 - 133.
- [9] Shyu J J, Chen Y C. Mullite -  $\text{ZrO}_2$  ceramics made from  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{ZrO}_2/\text{ZrSiO}_4$  particles coated with amorphous silica[J]. J Mater Sci Lett, 1995, (14):609 - 612.
- [10] 张巨先, 杨静漪, 高陇桥, 等.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Y}_2\text{O}_3$  包覆的 SiC 复合粒子制备[J]. 无机材料学报, 1999, 14(3):380 - 384.
- [11] Wang C W. High green compact strength of coated  $\text{Si}_3\text{N}_4$  powder[J]. J Mater Sci Lett, 1995, (14):1 256 - 1 259.
- [12] Garino T. Heterocoagulation as an inclusion coating technique for ceramic composite processing[J]. J Am Ceram Soc, 1992, 75(12):514 - 518.
- [13] 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 - 88.

(下转第 17 页)

## 热烈祝贺侯立安和曲久辉二专家当选中国工程院院士

中国工程院 2009 年 12 月 2 日宣布,该院 2009 年院士增选工作已经结束,经过提名、遴选、第一轮评审、第二轮评审和选举、主席团审议、报请国务院备案等程序,中国工程院今年共从 449 名有效候选人中选举产生 48 位新院士。长期关注和从事生态环境保护 and 膜技术领域应用的侯立安和曲久辉同志获此殊荣。侯立安院士主要从事小型生活污水处理、给水深度处理(膜技术)、除臭技术研究。在市政供水工艺技术、饮用水水质安全技术与管理、污水深度处理与再生利用工艺技术、医院废水、自控模拟、膜处理设备等方面取得多项研究成果。曲久辉主要从事水质转化与过程控制的理论与技术研究,组织实施了包括城市水环境质量改善、饮用水安全保障、湖泊污染控制与生态修复等方面的国家重大研究计划。

(本刊编辑部)

- [10] Liu C, Wang J, Rong Z. Mesoporous MCM - 48 silica membrane synthesized on a large - pore -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ceramic tube[J]. *J Membr Sci*, 2007, 287: 6 - 8.
- [11] Iglesia O de la, Pedernera M, Mallada R, *et al.* Synthesis and characterization of MCM - 48 tubular membranes [J]. *J Membr Sci*, 2006, 280: 867 - 875.

## Study on the preparation of MCM - 48 membrane on the large pore alumina supports

WU Shufeng, LU Jinming, YANG Jianhua, ZHOU Zhihua, WANG Jinqu

(Institute of Adsorption & Inorganic Membrane, State Key Laboratory of Fine Chemicals of Dalian

University of Technology, Dalian 116012, China)

**Abstract :** The MCM - 48 membranes were formed on the supports with large pore size. The pH value of the synthesis solution and the process of the membrane formation were investigated. The membrane was characterized by the XRD, SEM and soap - films flow meter. The results showed that the factors including the large pore size of the supports and the times of hydrothermal synthesis play an important role in the compactness of the membrane. The stress in the membrane was increased with increasing the times of synthesis at the presence of large pore size. The membrane could gain relatively good morphology and performance with optimum times of synthesis. But with too much synthesis the membrane tended to be crack. At the same time in the high alkaline solution, there present not only the self - assembly of the inorganic precursor and the surfactant, but also the partly depolymerization of the in - suit membrane. As a result, the membrane could not grow much thicker and thicker with increasing the times of synthesis.

**Key words :** MCM - 48 membrane; times of synthesis; self - assembly; large pore supports

(上接第 12 页)

## Preparation and characterization of coated - $\text{Al}_2\text{O}_3$ powders

QI Hong, HU Jinmeng, FAN Yiquan \*

(Membrane Science and Technology Research Center, Nanjing University of Technology, State Key

Laboratory of Material - Oriented Chemical Engineering, Nanjing 210009, China)

**Abstract :** Coated alumina powders were prepared by using -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  with average particle size of 22  $\mu\text{m}$  and 0.5  $\mu\text{m}$  as starting powders (hereafter mentioned as  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (C) and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (F), respectively) through heterocoagulation process was investigated.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (F) particle was successfully coated on the surface of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (C) by using ammonia polymethacrylate (APMA) and polyethylenimine (PEI) as polyelectrolyte dispersant, respectively. The effect of adsorption time of polyelectrolyte dispersant on the surface of alumina, the weight ratio of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (C) /  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (F) as well as the two PEI with different molecular weight on the result of coated powders was studied in detail. The optimal coating conditions was as follows: the weight ratio of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (C) to  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (F) was 1 : 3,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (C) powder and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (F) powder was modified with PEI ( $MW = 60\ 000$ ) and APMA for 2 h, respectively. Disk supports were prepared by using the coated alumina powders under the abovementioned optimal conditions and the property of such disk support was as follows, porosity: 35.8%, average pore size: 2.9  $\mu\text{m}$ , pure water flux: 205  $\text{m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$ .

**Key words :** ceramic membrane; porous ceramic support; heterocoagulation; -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; coated powders