

纳米孔莫来石陶瓷材料的制备

王冬冬* 王 刚 孙小飞 凌亚平 丁书强 李红霞

(中钢集团洛阳耐火材料研究院有限公司, 先进耐火材料国家重点实验室, 洛阳 471039)

摘要: 以正硅酸乙酯(TEOS)提供硅源、纳米氧化铝($d_{90}=50$ nm)提供铝源, 通过溶胶-凝胶法与超临界干燥技术, 制备了分散纳米氧化铝的 SiO_2 气凝胶块体, 所得复合气凝胶块体经 1 200 °C、1 300 °C 热处理后, 得到了纳米孔莫来石陶瓷材料。XRD 测试表明: 凝胶体在 1 200 °C 热处理后发生了莫来石化, 1 300 °C 莫来石化基本完成。压汞仪与场发射扫描电镜结果显示: 凝胶块体经 1 200、1 300 °C 热处理后, 形成了具有纳米多孔结构的莫来石陶瓷材料, 其骨架结构包含有 200~400 nm 的大孔, 以及大量位于其孔壁上的 6~30 nm 的介孔。由于莫来石化的进行, 热处理后的陶瓷材料的纳米孔结构具有更高的热稳定性。

关键词: 溶胶-凝胶; 莫来石化; 纳米孔; 莫来石陶瓷

中图分类号: TB383

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)03-0491-04

Fabrication of Nanoporous Mullite Ceramics

WANG Dong-Dong* WANG Gang SUN Xiao-Fei LING Ya-Ping DING Shu-Qiang LI Hong-Xia

(State Key Laboratory of Advanced Refractories, Sinosteel Luoyang

Institute of Refractories Research Co., Ltd., Luoyang, Henan 471039, China)

Abstract: The silica aerogels composited with alumina nano-particles were prepared by sol-gel method and supercritical drying technique, using TEOS and alumina nano-particles as the precursors. The nanoporous mullite materials were obtained by the calcination of the aerogel monoliths at 1 200 and 1 300 °C, and were characterized by means of XRD, FESEM and mercury porosimetry. The results of XRD indicate that mullitization appears after calcination at 1 200 °C. The results of mercury porosimetry and FESEM show that mullite ceramic materials possess porous microstructure with the pore size of 200~400 nm and 6~30 nm. Owing to the mullitization, the porous microstructure of mullite ceramic materials has higher thermal stability.

Key words: Sol-Gel; mullitization; nanopore; mullite ceramic

0 引 言

多孔陶瓷是由众多气孔分布在基体材料中而形成的一类材料, 因其具有良好的化学稳定性、热稳定性以及多孔结构可用作过滤器、催化剂载体、隔热材料、敏感元件等。目前, 多孔陶瓷已被广泛应用于冶金、化学、能源、环保、生物等领域^[1-4]。随着能源和环境材料的发展, 对多孔陶瓷的性能提出了更高的要求, 多孔陶瓷朝着孔径更小, 孔隙率更高的

方向发展。同纳米材料一样, 纳米孔径的多孔材料也将赋予它一系列的特殊性能^[5], 如极低的热导率和声传播速度, 这使它们可以成为性能优异的绝热和隔音材料。与纳米孔陶瓷结构最为接近的材料是二氧化硅气凝胶, 但此类材料为非烧结体, 结构与性能不稳定, 在高温下纳米孔易发生坍塌, 材料致密化。因此, 制备高温下物理和化学性能稳定的纳米孔陶瓷材料具有重要的意义^[6-7]。

本工作以正硅酸乙酯为硅源、纳米氧化铝粉体

收稿日期: 2011-10-21。收修改稿日期: 2011-11-22。

国家“863”(No.2009AA032503)、国家自然科学基金青年基金(No.51002145)、国家“973”(No.2010CB735810)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: wdd19831023@163.com

为铝源,通过溶胶-凝胶法与超临界干燥技术,制备了分散纳米氧化铝的 SiO_2 气凝胶块体,复合气凝胶块体经 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理后,得到纳米孔结构的多孔莫来石材料,并利用 XRD、FESEM、压汞法等手段对其结构和性能进行了表征和分析。

1 实验部分

1.1 原料

正硅酸乙酯(TEOS)、无水乙醇、硝酸、氨水、PEG600 均为分析纯,水为自制高纯去离子水,纳米氧化铝为杭州万景生产, $d_{90}=50\text{ nm}$, 氧化铝含量为 99.99%。

1.2 方法

将正硅酸乙酯、无水乙醇、去离子水、PEG600、硝酸按物质的量的比为 $1:5.5:3:0.05:0.001$ 混合均匀,制备出正硅酸乙酯水解液^[8-9],按莫来石组成 ($n_{\text{Al}_2\text{O}_3}:n_{\text{SiO}_2}=1.5:1$) 将纳米氧化铝粉体均匀分散在正硅酸乙酯水解液中得到“混合溶胶”。用氨水调节“混合溶胶”的 pH 值,使溶胶在 20~30 min 内凝胶化。将凝胶块体浸泡于无水乙醇中,置于 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 的烘箱内,每隔 12 h 换一次无水乙醇,共 6 次,使凝胶的老化与溶剂置换过程充分进行。最后,凝胶块体经 CO_2 超临界干燥即可得到无开裂的分散纳米氧化铝的 SiO_2 气凝胶块体。

将分散纳米氧化铝的 SiO_2 气凝胶用电炉分别于 1100 、 1200 、 $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理,即可得到纳米孔莫来石陶瓷材料。

1.3 装置与分析仪器

超临界干燥装置采用杭州华黎泵业有限公司生产的 3 L/50 MPa-Ⅱ A 型 CO_2 超临界装置。操作参数为:温度 $45\text{ }^\circ\text{C}$ 、压力 15 MPa、二氧化碳流速 $15\text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ 。凝胶块体在热处理过程中的相变与莫来石化采用荷兰 Philips 的 X'pert Pro X 射线衍射仪测定 ($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda=0.15418\text{ nm}$, 电压:40 kV; 电流:40 mA; 扫描速度: $0.04^\circ\cdot\text{s}^{-1}$; 扫描范围: $10^\circ\sim 75^\circ$; 单色器为石墨晶体,检测器为正比计数管检测器); 差热分析采用法国 SETARAM 的 Setsys Evolution16 差热分析仪测试,空气气氛,升温速率为 $20\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; 样品孔径分布采用美国 Micromeritics 的 Autopore IV 9500 压汞仪测试;显微结构采用日本 JEOL 的 JSM-6700F 场发射扫描电镜观察,工作电压为 30 kV。

2 结果与讨论

2.1 凝胶块体的莫来石化过程

图 1 所示为纳米孔莫来石陶瓷制备过程的示意图,首先以正硅酸乙酯为硅源,通过水解反应制备出正硅酸乙酯水解液 A,将纳米氧化铝均匀分散在水解液 A 中得到混合均匀的溶胶 B。调节混合液 B 的 pH 值,使溶胶 B 凝胶,通过 SiO_2 胶体粒子的交联作用将纳米氧化铝粉体均匀分散、固定在三维网络骨架结构中得到湿凝胶,湿凝胶经 CO_2 超临界干燥后得到复合气凝胶块体 C。复合凝胶 C 在合适的温度下热处理,使其发生莫来石化,便得到了具有纳米孔结构的莫来石陶瓷材料 D。

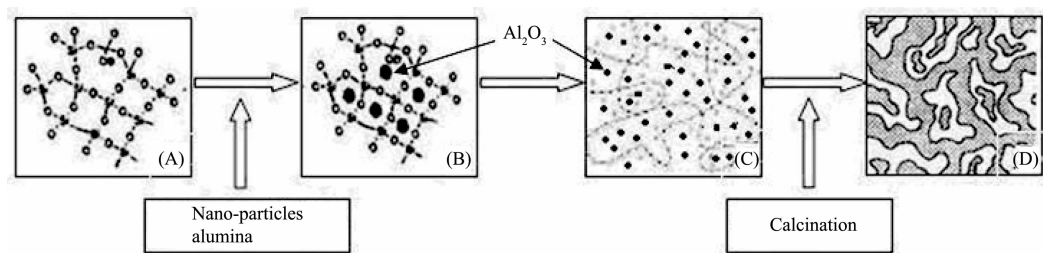


图 1 莫来石纳米孔陶瓷制备过程示意图

Fig.1 Scheme for the preparation of nanoporous mullite ceramics

分散纳米氧化铝的 SiO_2 气凝胶块体,其基本粒子在纳米量级,实质上类似于纳米粉体超松散堆积的系统,具有极高的比表面积。随着热处理温度的升高,必然伴随着物质间的相转变^[10-12]。从图 2 凝胶块体经各温度热处理后的 XRD 可以看出,在热处理前凝胶主要由 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 与非晶相 SiO_2 组成; $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理后由 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 与非晶相组成; $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 热处

理后有大量莫来石的生成,莫来石成为主晶相,同时 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 转变为 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, 并有少量非晶相存在; $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理后莫来石含量占到 95% 以上,同时含有少量刚玉相。图 3 给出了凝胶块体的差热曲线,从图中可以看出,在 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 附近有一个明显的放热峰,对应样品的莫来石化反应。综上分析认为,分散纳米氧化铝的 SiO_2 气凝胶莫来石化开始温度

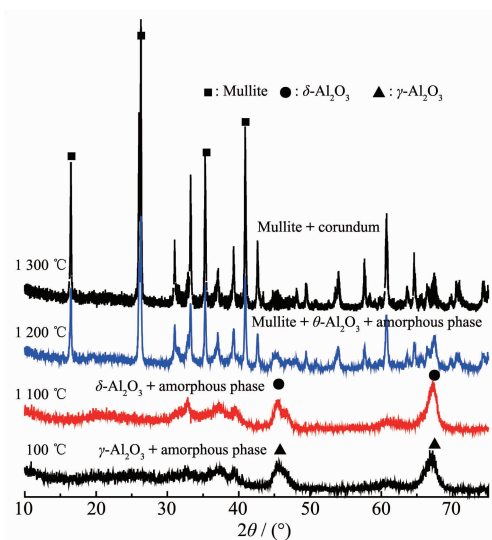


图2 凝胶块体经不同温度热处理后的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns for the gel monoliths calcined at different temperatures

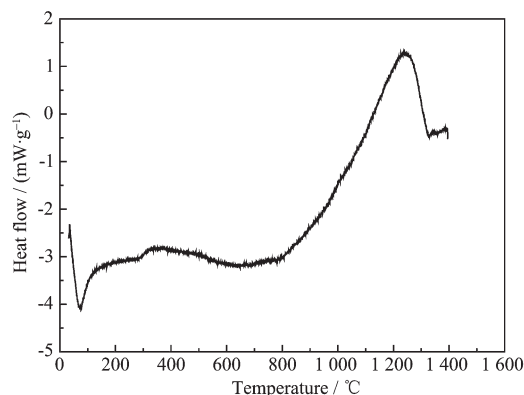


图3 凝胶块体的 DSC 曲线

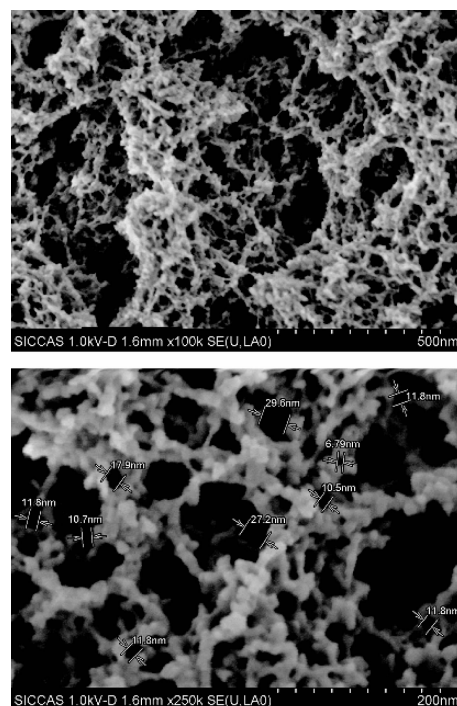
Fig.3 DSC curve for the gel

在 1200 °C 左右,1300 °C 时莫来石化反应基本完成。

2.2 莫来石陶瓷的微结构

由以上分析可知,分散纳米氧化铝的凝胶块体,在热处理温度为 1200 和 1300 °C 时,已经大部分甚至全部发生莫来石化,形成以莫来石为主晶相的陶瓷材料。图 4 给出了凝胶块体 1200 °C 热处理后得到的莫来石陶瓷材料的场发射扫描照片,可以看出所得莫来石陶瓷存在大量孔径为 200~400 nm 的大孔,在大孔的孔壁上则布满了 6~30 nm 的介孔,所得莫来石陶瓷为具有两级孔分布的纳米孔陶瓷材料。

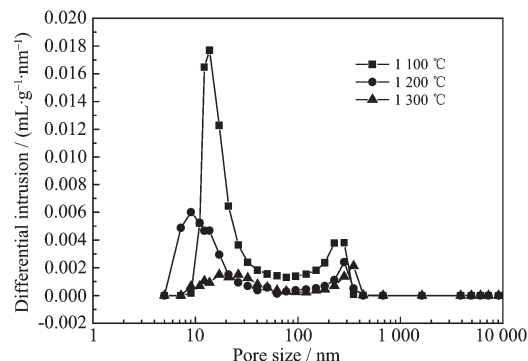
图 5 为分散纳米氧化铝的凝胶块体经 1100、1200、1300 °C 热处理后,所得样品经压汞法测试的孔径分布情况。可以看出各试样孔径分布曲线均有 2 个明显的峰:一个为位于 6~30 nm 的介孔峰,一个



Calcining temperature: 1200 °C

图4 纳米孔莫来石陶瓷的 FESEM 照片

Fig.4 FESEM images of nanoporous mullite ceramics



Calcining temperature: 1100, 1200, 1300 °C

图5 纳米孔莫来石陶瓷的孔径分布

Fig.5 Pore size distribution of nanoporous mullite ceramics

为位于 200~400 nm 的大孔峰。1100 °C 热处理后的试样在 6~30 nm 之间峰值远大于 1200、1300 °C 热处理后试样,这主要是由于 1200、1300 °C 热处理时,样品致密化与莫来石化导致大量纳米孔闭合所致。结合图 5 与表 1 可以看出,1200 °C 热处理后,样品在 6~30 nm 之间的峰向小孔方向偏移,导致平均孔径尺寸略微减小,随后 1300 °C 热处理的试样,由于烧结作用与莫来石化过程,6~30 nm 之间的介孔大量闭合,导致平均孔径明显增大。表 1 显示 1100、1200、1300 °C 热处理凝胶的比表面积分别为

表 1 压汞法测试结果

Table 1 Intrusion data summary of mercury porosimetry testing

Content	1 100 ℃	1 200 ℃	1 300 ℃
Total intrusion volume / (mL·g ⁻¹)	1.047	0.445	0.436
Total pore area / (m ² ·g ⁻¹)	64	29	13
Average pore diameter / nm	65.1	61.2	130.1

64、29 和 13 m²·g⁻¹，比表面积的变化趋势说明凝胶块体随着热处理温度的升高以及莫来石化的进行，纳米孔结构部分闭合，这也与孔径分布的测试结果相符合。

3 结 论

复合凝胶块体在随热处理温度升高的过程中，伴随着 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \theta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow$ 刚玉相的转变，凝胶体于 1 100~1 200 ℃开始莫来石化，1 300 ℃莫来石化基本完成，形成了包含大量纳米孔的莫来石陶瓷材料。所得纳米孔莫来石陶瓷材料具有两级孔分布的结构特点，骨架结构包含有 200~400 nm 的大孔，以及大量位于其孔壁上的 6~30 nm 的介孔。由于莫来石化的进行，热处理后陶瓷材料的纳米孔结构具有更高的热稳定性。

参考文献：

[1] Fuji M, Kato T, Zhang F Z, et al. *Ceram. Int.*, **2006**,**32**(9): 797-802

[2] Ding S Q, Zhu S M, Zeng Y P, et al. *Ceram. Int.*, **2006**,**32**(4):461-466
[3] Qian J M, Wang J P, Qiao G J, et al. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2004**,**24**(10/11):3251-3259
[4] Barea R, Osendi M I, Ferreira J M F, et al. *Acta Mater.*, **2005**,**53**(11):3313-3318
[5] LIU Jian(刘坚), XU Yun-Shu(许云书), XIONG Liang-Ping (熊亮萍), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**,**25**(5):823-827
[6] She J H, Ohji T. *Mater. Chem. Phys.*, **2003**,**80**(3):610-614
[7] Okada K, Uchiyama S, Isobe T, et al. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2009**,**29**(12):2491-2497
[8] Chang K C, Chen Y K, Chen H. *Surf. Coat. Technol.*, **2007**, **201**(24):9579-9586
[9] Higginbotham C P, Browner R F, Jenkins J D, et al. *Mater. Lett.*, **2003**,**57**(24/25):3970-3975
[10] De Sola E R, Torres F J, Alarcon J. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2006**,**26**(12):2279-2284
[11] Vollet D R, Donatti D A, Domingos R N, et al. *Ultrason. Sonochem.*, **1998**,**5**(2):79-81
[12] FENG Jian(冯坚), GAO Qing-Fu(高庆福), WU Wei(武伟), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**, **5**(10):1758-1763