

Al₂O₃-ZrO₂ 复合膜的热稳定性研究

郝艳霞 杨绪杰 陆路德 汪 信*

(南京理工大学化工学院 南京 210094)

摘 要 以异丙醇铝和氯化氧锆为原料, 用溶胶-凝胶法制备了 Al₂O₃-ZrO₂ 复合膜。应用 TG、DTA、XRD、FT-IR、SEM、TEM 等测试手段对复合膜的热稳定性、结构、形貌进行了表征。结果表明复合膜的热稳定性比单一由氧化铝或氧化锆制成的膜有显著地提高; 在 1100℃ 以下, 复合膜以 t-ZrO₂ 存在, 1200℃ 时, 出现了 m-ZrO₂ 和 α-Al₂O₃ 相。扫描电镜分析表明, 膜表面完整、无缺陷。

关键词 溶胶-凝胶法 Al₂O₃-ZrO₂ 复合膜 热稳定性

Study On Thermal Stability of Al₂O₃-ZrO₂ Composite Membranes

Hao Yanxia, Yang Xujie, Lu Lude, Wang Xin

(Chem. Eng. Sch., Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094)

Abstract Al₂O₃-ZrO₂ composite membranes were prepared by sol-gel process from aluminium isopropoxide and zirconyl chloride as their precursors. The thermal stability, structure and appearance of composite membranes were characterized by thermogravimetric analysis and differential thermal analysis (TGA-DTA), X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron micrographs (TEM), respectively. The results show that the thermal stability of composite membranes is better than those of pure Al₂O₃ or ZrO₂ membranes. The crystal phase of composite membranes is tetragonal ZrO₂ until 1100℃, but monoclinic ZrO₂ and alpha Al₂O₃ appear at 1200℃. Investigation with SEM showed that the membranes were defect-free.

Key words Sol-gel method, Al₂O₃-ZrO₂ composite membrane, Thermal stability

无机陶瓷膜具有优良的热、化学和机械稳定性, 在膜分离、膜反应和膜催化领域有着非常广泛的应用前景, 倍受国内外研究机构的关注^[1]。目前研究和应用十分活跃的膜材料有 Al₂O₃、SiO₂、TiO₂、ZrO₂ 等。含 ZrO₂ 材料与 Al₂O₃、SiO₂、TiO₂ 等材料相比, 具有更好的机械强度、化学耐久性和抗碱侵蚀等特性, 不仅在高温结构陶瓷领域得到了广泛的研究, 而且已经成为一种重要的无机分离膜材料^[2]。

不含稳定剂的 ZrO₂ 陶瓷由于在烧结后冷却过程中不可避免的马氏体相变而开裂, 因而不稳定的氧化锆膜的完整性无法保证。通常认为掺杂少量的 Y₂O₃、CaO、MgO 等氧化物可起到稳定 ZrO₂ 晶相的作用, Al₂O₃ 由于不能与 ZrO₂ 形成固溶体而对其起不到稳定晶相的作用。而近年来 Inamura^[3,4]和 Gao^[5]对纳米级 ZrO₂-Al₂O₃ 复相陶瓷的研究表明, 以溶胶-凝胶法和共沉淀法制备纳米复相陶瓷过程中, 由于锆和铝的混合达到了纳米级的水平, 在随后的热处理过程中 Al₂O₃

和 ZrO_2 形成了固溶体, 而抑制了 ZrO_2 的高温相变。目前有关 ZrO_2 - Al_2O_3 复相陶瓷的研究渐多, 但有关 ZrO_2 - Al_2O_3 复合膜的研究尚鲜见报道。

本文报道以氯化氧锆为原料, 经离子交换法制备了锆溶胶后, 与以异丙醇铝为先驱物制备的勃姆石溶胶相混合, 制备了 Al_2O_3 - ZrO_2 复合膜, 并对膜的热稳定性、结构及形貌进行了初步的研究。

1 实验

1.1 Al_2O_3 - ZrO_2 膜的制备

以异丙醇铝为原料, 将异丙醇铝在 80°C 下加入过量的去离子水中, 在强搅拌的条件下水解, 加入一定浓度的胶溶剂, 排除胶体溶液中的醇, 继续回流 $8\sim 12\text{h}$, 得到稳定透明的勃姆石 AlOOH 溶胶, 其 pH 约为 3.7 左右。

以 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 配制一定浓度的氯化氧锆溶液, 通过阴离子交换树脂柱, 得到 pH 约为 3.7 的锆溶胶。

按照 $n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{ZrO}_2)=1:1$ 的比例, 将锆、铝溶胶混合得到复合溶胶, 加入一定量的成膜助剂 PVA, 在玻璃片上流延成型, 待干燥后取下, 得到非担载膜。将所制备的非担载膜在程控马弗炉中以 $1.5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 700°C , 保温 2h 后即得到 Al_2O_3 - ZrO_2 复合膜。

1.2 分析测试

用日本岛津公司生产的型号为岛津 TGA-50 的热重分析仪和型号为岛津 DTA-50 差热分析仪对复合膜进行差热分析和热重分析, 在空气气氛中升温速率为 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 。用日本日立公司日立 H-800 透射电镜观察胶粒形貌。用日本电子公司型号为 JSM-6300 的扫描电镜对膜表面状态进行观察。用德国 Bruker 公司生产的型号为 D8 的 X 射线衍射仪对不同温度下的膜粉进行物相分析, 实验条件为 Cu 靶, $\text{K}\alpha$ 线, 扫描范围 $10\sim 70^\circ$ 。用德国 Bruker 公司生产的型号为 Vector 22 傅立叶红外光谱仪 (FT-IR) 对不同温度下的膜粉进行结构分析。

2 结果与讨论

2.1 TG-DTA 分析

图 1 为 Al_2O_3 - ZrO_2 复合膜的 TG-DTA 曲线。DTA 线上 196°C 和 225°C 两个显著的吸热峰对应于 TG 线上 18% 左右的失重是由于干凝胶中残存的异丙醇、水和微孔中的吸附水逸出所致, $330\sim 503^\circ\text{C}$ 的吸热峰是由于羟基的脱除而产生, 592°C 的放热峰对应于 TG 线上 11% 左右的失重则是由于成膜助剂 PVA 的燃烧分解而引起。 600°C 以上 DTA 和 TG 均无明显变化。

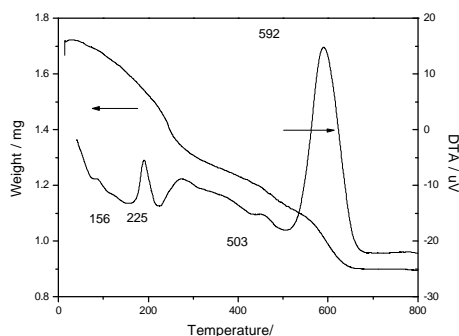


图 1 复合膜的 TG-DTA 曲线

Fig.1 TG-DTA curves of the composite membrane

2.2 TEM、SEM 分析

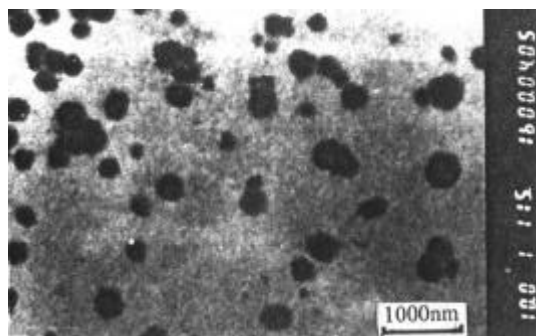


图 2 复合溶胶的 TEM 照片

Fig.2 TEM photograph of composite sol

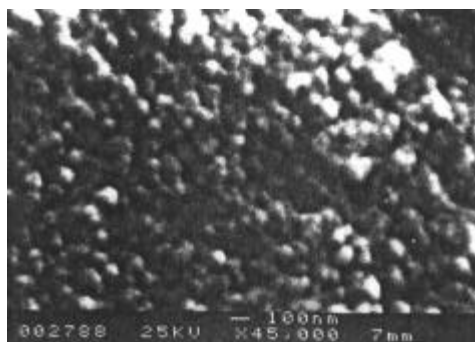


图 3 无支撑复合膜的 SEM 照片 (700°C, 2h)

Fig.3 SEM photograph of unsupported composite membrane (700°C, 2h)

图 2 为复合溶胶的 TEM 照片, 可见复合溶胶的胶粒呈球形, 平均大小在 200nm 左右, 且分布比较集中。同时, 在研究中笔者发现, 复合溶胶长期放置 (6 周内) 性能保持不变, 说明这种溶胶具有良好的稳定性。采用异丙醇铝水解、氯化氧锆经离子交换树脂制备的复合溶胶可以满足制膜要求。

图 3 为无支撑复合膜在 700°C 烧结 2h 的 SEM 照片, 从图中可见, 复合膜是由颗粒紧密堆积而成, 膜表面完整、无缺陷。膜颗粒是由 5~6nm (根据 Scherrer 公式计算) 的纳米晶聚结而成, 聚结颗粒呈规则的球形, 直径约 80 nm。

2.3 XRD、FT-IR 分析

图 4 为干凝胶粉经 450°C、700°C、1000°C、1100°C、1200°C 热处理 2h 后的 XRD 图谱。450°C 热处理后的干凝胶粉其 XRD 谱呈弥散状, 表明在此温度之前干凝胶为非晶态结构; 从 700°C~1100°C, 干凝胶中均为四方相的 ZrO_2 , 随着温度的升高, 衍射峰的强度逐步增强, 但在此温度范围内, 未见有任何晶相的 Al_2O_3 衍射峰出现; 到 1200°C 时, 晶相仍以四方相为主, 但开始有少量晶体转变成成为单斜相 ZrO_2 , 同时有 α 相 Al_2O_3 出现。而根据图 4 中 700°C 时样品在 30.5° 处衍射峰的半高宽, 由 Scherrer 公式可计算出粒子的粒径为 5~6nm。

表 1 中两组数据分别为相同工艺条件下制备的纯 ZrO_2 膜和纯 Al_2O_3 膜在不同温度下的晶相。由表中数据知, 纯 ZrO_2 膜在 600°C 时已经发生了 t 相向 m 相的转变, 纯 Al_2O_3 膜在 900°C 时也发生了从 γ 相向 θ 相的转变。而复合膜在 1200°C 时才有少量晶体发生从 t 相向 m 相的转变, 可见, 复合膜的热稳定性较纯 Al_2O_3 和纯 ZrO_2 膜均有显著提高。

通常认为 Al_2O_3 和 ZrO_2 不形成固溶体, Al_2O_3 对 ZrO_2 也没有稳定作用。但在 1100°C 之前未见有任何晶相的 Al_2O_3 衍射峰出现, 说明 Al_2O_3 的存在形式只有两种可能: (1) Al_2O_3 存在于 ZrO_2 的晶格中; (2) 在 ZrO_2 晶粒中以非晶态形式存在。表 1 数据表明, 纯 Al_2O_3 在 400~800°C 时是 γ 相, 随后转变为 θ 相, 当温度升高到 1200°C 时, 转化为 α 相。纯 ZrO_2 在 400~500°C 时是 t 相, 600°C 时开始有 m 相出现, 随着温度的升高, m 相的量逐步增加, 到 1200°C 时, t 相完全转化为 m 相。因此, 若 Al_2O_3 不是以固溶体的形式存在于 ZrO_2 的晶格中, 在 400~1100°C 则应以 γ 相或 θ 相的晶态存在。但图 4 的干凝胶的 XRD 谱中, 1100°C 前未有任何晶相的 Al_2O_3 衍射峰出现, 这说

明 1100℃前没有纯 Al_2O_3 存在, 即 Al_2O_3 只能以固溶体的形式存在于 t 相 ZrO_2 的晶格中。当温度升高到 1200℃时, t 相 ZrO_2 开始向 m 相转变, 此时原来稳定存在于 t 相 ZrO_2 的晶格中的 Al_2O_3 便以 α 相 Al_2O_3 的形式存在。

表 1 纯 Al_2O_3 和纯 ZrO_2 在不同温度下的晶相

Tab.1 Phase identification of pure Al_2O_3 and pure ZrO_2 powers calcined at different temperature

Temperature/°C	Pure Al_2O_3	Pure ZrO_2
400	γ	t
500	γ	t
600	γ	t + m
700	γ	t + m
800	γ	t + m
900	γ	t + m
1000	γ	t + m
1100	$\theta + \alpha$	t + m
1200	α	m

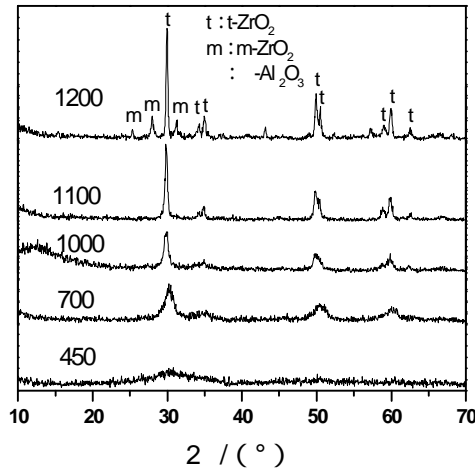


图 4 不同温度下干凝胶的 XRD 谱
Fig.4 XRD patterns of xerogel at different

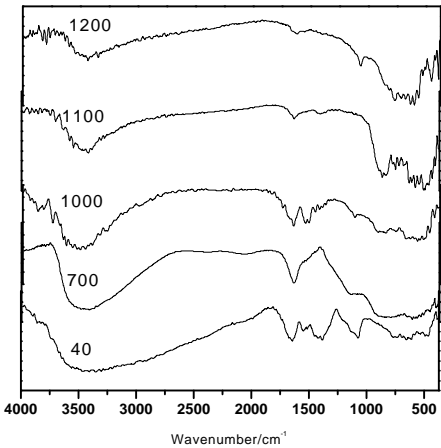


图 5 复合干凝胶的 FT-IR 曲线
Fig.5 FT-IR curves of the composite xerogel temperature

可见, 采用溶胶凝胶法制备的复合膜, Al_2O_3 对 ZrO_2 具有稳定晶相的作用。这可能是由于在起始的复合溶胶中, AlOOH 和 $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ 的混合达到了纳米级的水平, 复合膜干燥后, 在处理温度为 100℃时, 大量的水被去除, Al^{3+} 、 Zr^{4+} 由 O^{2-} 和 OH 基团相连形成了大的结构单元。从红外图中 (图 5) 可见, 随着烧结温度的升高, 3470cm^{-1} 和 1640cm^{-1} 附近 OH 的伸缩振动和弯曲振动的强度逐步降低, 说明 OH 的含量在逐步降低。在低波数区域, 随着热处理温度的升高红外吸收增强, 谱带变得尖锐, 并且随着温度的升高谱带发生分裂。从 700℃到 1100℃, IR 谱呈规律性变化: 914cm^{-1} , 847cm^{-1} , 520cm^{-1} 谱带红移并逐渐减弱; 673cm^{-1} , 575cm^{-1} 谱带红移并逐渐增强。而在 1200℃烧结下, IR 谱发生明显变化, 出现两个新峰 456cm^{-1} 、 773cm^{-1} , 分别对应于 Al_2O_3 和单斜 ZrO_2 的特征峰, 与 XRD 图中 α 相 Al_2O_3 的出现相一致。

3 结论

以异丙醇铝和氯化氧锆为原料, 采用溶胶-凝胶工艺可制备出 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 复合膜, 所制备的膜表面完整、无缺陷; 复合膜的热稳定性比单一由氧化铝或氧化锆制成的膜有显著地提高; 在 1100°C 之前, 复合膜以 $t\text{-ZrO}_2$ 存在, 1200°C 时, 出现了 $m\text{-ZrO}_2$ 和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相。

参考文献

- [1] Anderson M A, Gieselmann M J, Xu Q. J. Membrane Sci., 1988, 39:243~258.
- [2] 据行松, 黄培, 徐南平 等. 膜科学与技术, 1999, 19(2):11~16.
- [3] Inamura S, Miyamoto M, Imaida Y et al. J. Mat. Sci. Lett., 1993, 12:1368~1370.
- [4] Inamura S, Miyamoto H, Imaida Y et al. J. Mat. Sci., 1994, 29:4913~4917.
- [5] Gao L, Liu Q, Hong J S et al. J. Mat. Sci., 1998, 33:1399~1403.