

乳液溶胶-凝胶法制备莫来石纳米晶微球

蔡伟炜¹, 张玲洁¹, 郭兴忠¹, 樊先平¹, 祁更新², 陈晓², 杨辉¹

(1. 浙江大学, 浙江 杭州 310027)

(2. 温州宏丰电工合金股份有限公司, 浙江 温州 325603)

摘要:以仲丁醇铝为铝源, 正硅酸乙酯为硅源, 利用乳液溶胶-凝胶法制备了氧化铝/二氧化硅复合凝胶微球, 并通过热处理对复合凝胶微球进行了结晶化处理; 采用扫描电镜(SEM)、差热/热重分析(DTA/TG)、X 射线衍射(XRD)研究了仲丁醇铝与正硅酸乙酯的相对含量以及热处理温度对复合凝胶球微结构及结晶的影响。结果表明: 过量的正硅酸乙酯会导致分散相凝胶不充分从而形成液滴融合状的微结构; 所得氧化铝/二氧化硅凝胶球经过 1000 °C 热处理后, 球体内形成了莫来石纳米晶, 经谢乐公式计算, 微球体内的纳米晶平均尺寸为 12 nm。

关键词:莫来石; 溶胶凝胶; 微球; 纳米晶

中图分类号: TB383

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S2-044-04

在隔热材料中添加红外辐射型填料有助于其在吸收热量之后通过辐射换热迅速降低表面温度, 从而进一步提升隔热材料的隔热效果^[1]。

莫来石(mullite)为铝硅酸盐矿物, 具有耐火性高、抗热震性好, 抗化学侵蚀、抗蠕变、体积稳定性好、电绝缘性强的特点^[2-5]。同时, 由于莫来石晶体中大量存在的八角形空穴结构, 使其晶格的不对称性增加, 从而具有较高的红外辐射性能^[6]。

莫来石的红外辐射性能源于其晶格的不对称性, 因此其红外辐射性能对粉体尺寸依赖度较大。由于纳米级粉体空穴形成几率高且晶格畸变较为严重, 纳米级粉体的辐射率高于微米级粉体的辐射率, 因此, 为了得到更好的辐射性能, 制备纳米级的莫来石具有重要的意义。但是, 纳米粉体存在比表面积大、容易团聚的特性, 使其在应用过程中存在极大的限制^[7,8]。

本工作通过对氧化铝/二氧化硅凝胶微球进行热处理而获得了含有纳米级莫来石晶体的陶瓷微球, 制备纳米材料的同时通过其球状结构解决了纳米晶在应用过程中的分散难题, 为纳米莫来石的制备及解决纳米粉体不易分散的问题提供了新的思路。

1 实验

1.1 氧化铝/二氧化硅复合凝胶微球的制备

所用原料: 仲丁醇铝, 97%, 阿拉丁试剂; 正硅酸乙酯, 分析纯, 国药; 正辛醇, 分析纯, 国药集团;

乙酰乙酸乙酯(EAA), 分析纯, 阿拉丁试剂; 十二烷基硫酸钠(SDS), 化学纯, 国药集团; 辛基酚聚氧乙烯醚-10(OP-10), 化学纯, 沪试。

第 1 步, 将 4.0 g SDS、8.0 g OP-10 以及 300 g 去离子水混合, 并搅拌至 SDS 与 OP-10 完全溶解, 以此为水相。

第 2 步, 分别将仲丁醇铝、正硅酸乙酯与乙酰乙酸乙酯加入 10.4 g 正辛醇, 其中仲丁醇铝/乙酰乙酸乙酯摩尔比为 1:1, 持续搅拌 1 h, 形成均一稳定的溶液为油相。

第 3 步, 保持搅拌 1000 r/min 的搅拌速度, 将油相快速倒入水相中, 持续搅拌乳化; 搅拌 24 h 后离心收集粉体, 用去离子水多次洗涤后于 60 °C 干燥至质量恒定, 得到氧化铝/二氧化硅复合凝胶微球。

1.2 热处理

将氧化铝/二氧化硅复合凝胶微球升温至 600、700、800、900、1000 °C, 恒温 2 h, 升温速度为 10 °C/min。

1.3 表征

采用 X 射线衍射仪(RigakuD/max-RA)表征不同温度热处理所得粉体的物相; 采用场发射扫描电子显微镜(FEI SIRON-100)观察粉体的微观形貌与结构; 采用差热(DTA)/热重(TG)分析仪 (German Netzsch Co. STA449C)表征氧化铝/二氧化硅复合凝胶微球在升温速率为 10 °C/min 的升温过程中的吸放热行为及质量变化。

收稿日期: 2017-08-25

基金项目: 浙江省科技计划项目 (2017C01051); 浙江省自然科学基金 (LQ17E010002)

作者简介: 蔡伟炜, 男, 1988 年生, 博士, 浙江大学材料科学与工程学系, 浙江 杭州 310027, E-mail: caiweiwei88@126.com

2 结果与讨论

2.1 氧化铝/二氧化硅复合凝胶球的形成

仲丁醇铝/正硅酸乙酯的正辛醇溶液在搅拌的剪切作用及乳化剂 SDS 与 OP-10 的共同作用下在水相中分散形成球状液滴,其球状分散相可作为溶胶凝胶反应的微型反应容器。水相中的水经由乳液中的水/油相界面扩散进入油相分散相与油相中溶解的仲丁醇铝及正硅酸乙酯进行水解聚合反应,从而使油相粘度增大并最终形成凝胶网络,分散相随着凝胶网络的形成而固化^[9]。

2.2 仲丁醇铝/正硅酸乙酯用量的影响

分别基于摩尔比 $\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2)=1/2$ 以及摩尔比 $\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2)=2/3$ 合成氧化铝/二氧化硅复合凝胶球体,即仲丁醇铝/正硅酸乙酯摩尔比分别为 2:1 及 1:1。

图 1 为不同摩尔比 $\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2)$ 所得粉体的 SEM 照片。由图 1 可知在正硅酸乙酯添加量较高的体系中,无法形成球状粉体,而是形成了近球状融合结构的粉体。这是由于正硅酸乙酯水解聚合速率相对于经过乙酰乙酸乙酯螯合的仲丁醇铝仍然较低^[10],在仲丁醇铝添加量较高的体系中,仲丁醇铝遇水缓慢水解并聚合形成凝胶结构,而反应相对缓慢的正硅酸乙酯则由于凝胶的“笼效应^[11,12]”被固定于凝胶结构中,随着正硅酸乙酯添加量的增加,体系中的仲丁醇铝被稀释至较低浓度而无法在反应时间内形成凝胶结构。因此,正硅酸乙酯含量较高的体系在反应过程中仍然保持了可流动的状态,并在后续的离心破乳收集粉体的过程中,由于球状液滴没有完全固化,进而在破乳之后相互融合。

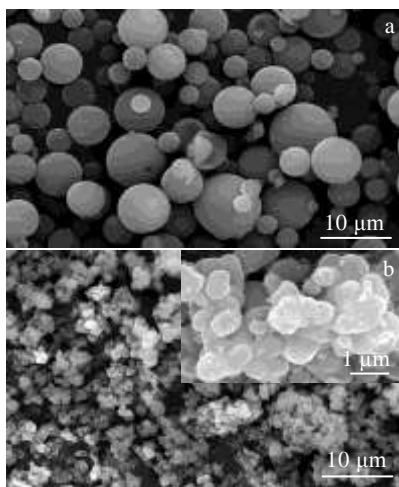


图 1 不同摩尔比 $\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2)$ 所得粉体的 SEM 照片
Fig.1 SEM images of alumina/silica microspheres with different mole ratios of $\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2)$: (a) 1/2 and (b) 2/3

图 2 为在纯仲丁醇铝体系中添加过量螯合剂乙酰乙酸乙酯进一步抑制仲丁醇铝反应速率后所得粉体,乙酰乙酸乙酯/仲丁醇铝摩尔比为 1.5:1,明显可见与图 1b 相同的球状液滴融合结构。

2.3 热处理

图 3 为氧化铝/二氧化硅复合凝胶微球的差热(DTA)/热重(TG)谱图。由图 3 可知,由于凝胶微球中残留的有机溶剂的气化,图谱中 147 °C 出现吸热峰,同时有较大的失重,表明在凝胶微球中残留的有机溶剂占比较大。氧化铝/二氧化硅复合凝胶微球的 DTA 谱图在约 240 °C 有 1 个较强的放热峰,应是源于凝胶微球中残余有机组分的燃烧放热^[13]。差热曲线在 1000 °C 出现 1 个较弱的放热峰,结合图 4 中粉体经过 1000 °C 热处理后的 XRD 谱可知,该放热峰源于氧化铝/二氧化硅复合凝胶微球内部在热处理过程中形成结晶所释放的潜热。

图 4 为不同热处理温度所得氧化铝/二氧化硅复合凝胶微球粉体的 XRD 图谱。由图 4 可知,在 600、700、800 及 900 °C 恒温热处理 2 h 之后所得氧化铝/二氧化钛复合凝胶微球的 XRD 图谱中均未见结晶峰。而将

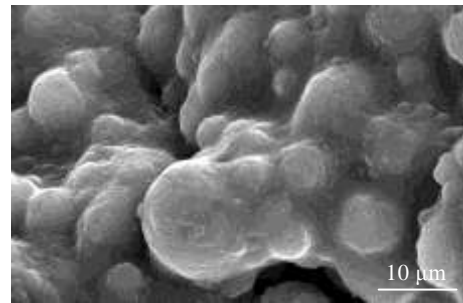


图 2 抑制反应速率后氧化铝凝胶微球的 SEM 照片
Fig.2 SEM image of alumina microspheres after inhibition of hydrolysis

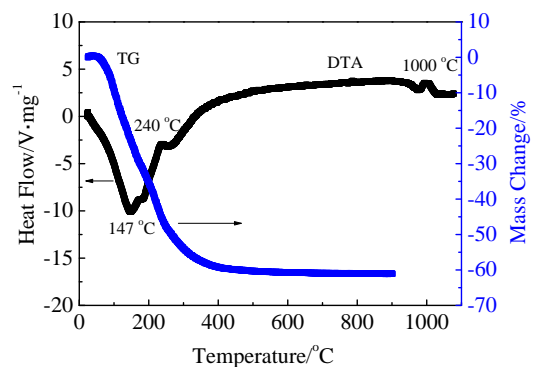


图 3 氧化铝/二氧化钛复合凝胶微球的差热/热重曲线
Fig.3 TG/DTA curves of alumina/silica microspheres

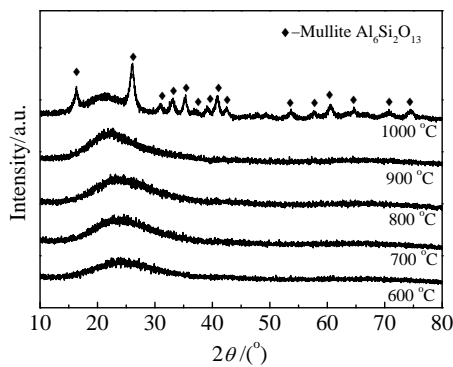


图 4 不同热处理温度所得氧化铝/二氧化硅复合凝胶微球粉体的XRD图谱

Fig.4 XRD patterns of alumina/silica microsphere heat-treated at different temperatures

热处理温度升至 1000 °C 时, 粉体的 XRD 图谱表明有莫来石相($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$) 生成, 这也与 DTA 曲线所示放热峰位相一致。而经过 1000 °C 热处理的氧化铝/二氧化硅复合凝胶微球粉体的 X 射线衍射峰有宽化现象, 表明形成的晶粒尺寸较小, 晶格畸变较大^[14]。经谢乐公式计算, 莫来石相晶粒平均尺寸约 12 nm。

图 5 为 1000 °C 恒温热处理后氧化铝/二氧化硅微球的 SEM 照片。由图 5 可知, 氧化铝/二氧化硅复合凝胶微球在经过 1000 °C 热处理后, 其球状结构并未遭到破坏, 微球结构无明显畸变。氧化铝/二氧化硅复合微球中形成的凝胶结构具有较高的稳定性, 因此, 尽管凝胶微球中有机物组分占比较大, 有机物在升温过程中的挥发及分解对氧化铝/二氧化硅凝胶微球的结构影响较小; 同时, 因在 1000 °C 下形成的晶粒尺寸较小, 由结晶引起的应变也比较小, 无法造成凝胶微球结构的畸变^[15,16]。

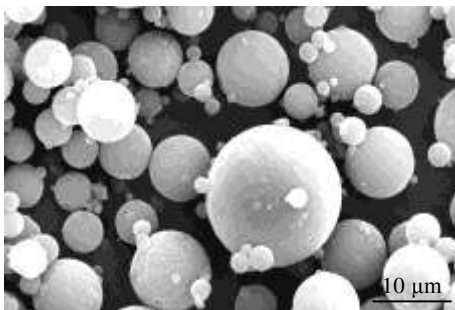


图 5 1000 °C 热处理后氧化铝/二氧化硅复合凝胶微球的 SEM 照片

Fig.5 SEM image of alumina/silica microspheres heat-treated at 1000 °C

3 结论

利用乳液分散相的球状结构及分散相中的溶胶-凝胶过程, 制备氧化铝/二氧化硅复合凝胶微球。在反应体系中添加过量的正硅酸乙酯及乙酰乙酸乙酯均会导致乳液分散相凝胶不充分而出现液滴融合状粉体。将氧化铝/二氧化硅复合凝胶微球在 1000 °C 下进行恒温热处理后, 形成含有莫来石相纳米晶的微球, 所得晶粒尺寸平均为 12 nm。经过高温热处理之后, 氧化铝/二氧化硅复合凝胶微球粉体仍然保持了其球状结构, 未出现结构的破坏及畸变。

参考文献 References

- [1] Cai Weiwei(蔡伟伟). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2014
- [2] Zhao Huizhong(赵惠忠), Lei Zhongxing(雷中兴), Wang Houzhi(汪厚植) *et al. Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报)[J], 2004, 19(3): 471
- [3] Ma Hongping(马红萍), Zhu Bangwen(祝邦文), Wang Jianwu(王建武) *et al. Bulletin of the Chinese Ceramic Society*(硅酸盐通报)[J], 2010, 29(4): 843
- [4] Alves Hugo P A, Silva Jaquelia B, Campos Lisandra F A *et al. Ceramics International*[J], 2016, 42(16): 19 086
- [5] Islam Shumaila, Bidin Noriah, Riaz Saira *et al. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*[J], 2017, 70: 366
- [6] Pan Ruzong(潘儒宗), Deng Weilin(邓尉林), Shen Shulan(沈淑兰). *Journal of Wuhan University of Technology*(武汉科技大学学报)[J], 1988(5): 437
- [7] Wu Ruitao, Wei Yu, Zhang Yanfeng. *Materials Research Bulletin*[J], 1999, 34(14-15): 2131
- [8] Chen Dehong, Caruso Rachel A. *Advanced Functional Materials*[J], 2013, 23(11): 1356
- [9] Nakanishi Kazuki. *Journal of Porous Materials*[J], 1994, 4(2): 67
- [10] Wu Wei(武 伟), Feng Jian(冯 坚), Zhang Changrui(张长瑞) *et al. Materials Review*(材料导报)[J], 2008, 22(S3): 349
- [11] Shi Yanli(史彦莉), Zhang Xiaogang(张校刚), Li Hulin(力虎林). *Chemical Journal of Chinese University*(高等学校化学学报)[J], 2001, 22(5): 821
- [12] Fan Jimin(范济民), Zhao Zhihuan(赵志换), Wang Zhizhong(王志忠). *Imaging Science and Photochemistry*(影像科学与光化学)[J], 2009, 27(4): 263
- [13] Zhang Qilong, Wu Fei, Yang Hui *et al. Journal of Materials Chemistry*[J], 2008, 18(44): 5339
- [14] Zhang Xin(张 鑫), Liu Jing(刘 静), Li Guangqiang(李光强).

Southern Metals(南方金属)[J], 2006(3): 15

报)[J], 2014, 42(2): 237

[15] Cai Weiwei(蔡伟伟), Yang Hui(杨辉), Guo Xingzhong(郭兴忠). *Journal of the Chinese Ceramic Society*(硅酸盐通

[16] Guan Jianguo, Mou Fangzhi, Sun Zhigang *et al. Chemical Communication*[J], 2010, 46(35): 6605

Preparation of Nanocrystalline Mullite Contained Microspheres by Sol-gel Process in Oil-in-Water Emulsion

Cai Weiwei¹, Zhang Lingjie¹, Guo Xingzhong¹, Fan Xianping¹, Qi Gengxin², Chen Xiao², Yang Hui¹

(1. Zhejiang University, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

(2. Wenzhou Hongfeng Electrical Alloy Co. Ltd, Wenzhou 325603, China)

Abstract: Alumina/silica microspheres were prepared by sol-gel process in oil-in-water emulsion with aluminum sec-butoxide as aluminum source and tetraethoxysilane as silicon source, and crystallization was achieved by heat treatment at 1000 °C. The effect of addition of tetraethoxysilane and heat treatment on the crystalline structure and microstructure of the microspheres were studied *via* scanning electron microscopy, X-ray diffraction and thermogravimetric/differential thermal analysis. The results show that increasing addition of tetraethoxysilane inhibits the gelation of the disperse phase in emulsion, which induces the conglutination of the disperse phase. After heat-treated at 100 °C, the mullite phase in the alumina/silica microspheres is generated and the resulting grain size is 12 nm.

Key words: mullite; sol-gel process; microspheres; nanocrystal

Corresponding author: Zhang Lingjie, Ph. D., Department of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, P. R. China. Tel: 0086-0571-88206798, E-mail: zhanglingjie@zju.edu.cn