第 14 卷 第 3 期 复 合 材 料 学 报 Vol. 14 No. 3
1997 年 8 月 ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA August 1997

单分子层复合微粉研究

张世超 谭杰 魏建森 潘敏子 周玉枫
(北京航空航天大学材料科学与工程系, 北京 100083)

摘 要 研究了 $CeO_2/\gamma-Al_2O_3$ 单分子层复合微粉的制备机理。研究结果说明, CeO_2 可以在 $\gamma-Al_2O_3$ 表面形成单层分散相, 可以通过浸渍、焙烧的方法制备 $CeO_2/\gamma-Al_2O_3$ 单分子层复合微粉; CeO_2 起始物的种类对其单层分散阈值(最大单层分散容量)有影响, 以硝酸亚铈为起始物的 $CeO_2/\gamma-Al_2O_3$ 复合微粉的 CeO_2 单层分散阈值为 0.042g $CeO_2/g_{(\gamma-Al_2O_3)}$, 而以醋酸亚铈为起始物的 CeO_2 单层分散阈值则为 0.10g $CeO_2/g_{(\gamma-Al_2O_3)}$。

关键词 二氧化铈, 单分子层复合微粉
中图分类号 TF123.74

陶瓷基复合材料是现代复合材料的三大分支之一, 其传统研究领域是纤维、晶须和颗粒补强的微米级陶瓷基复合材料[1]。八十年代末期, 日本的 Izaki[2] 等提出纳米陶瓷复合材料概念, 将纳米级分散相引入微米级结构的基体陶瓷中, 随后复合材料领域掀起了一场陶瓷基纳米复合材料研究的热潮。本文作者将分子层厚的分散相引入微米级结构的基体陶瓷颗粒中, 以 CeO_2 为分散相、$\gamma-Al_2O_3$ 微粉为基体材料, 研究 $CeO_2/\gamma-Al_2O_3$ 单分子层复合微粉的制备机理。

1 单层分散理论

本文中根据中科院院士唐有祺和谢有畅先生的自发单分子层分散理论[3]研究制备 $CeO_2/\gamma-Al_2O_3$ 单分子层复合微粉。单层分散理论的主要观点是: 盐类和氧化物可自发地在载体表面单层分散, 并有一个最大单层分散量(称为单层分散阈值)。当盐类或氧化物的含量小于阈值时, 它们在载体上以单层分散态存在; 当它们的含量超过阈值时, 除单层分散相外, 还有剩余晶相。单层分散理论已被 XRD、TPR、XPS、LRS 等多种实验所证实。

2 实验方法

2.1 试剂及其预处理

硝酸亚铈: 北京化工厂, 分析纯

醋酸亚铈: 北京化工厂, 分析纯

$\gamma-Al_2O_3$: 由拟薄水铝石于 550℃焙烧 6 小时制得。磨细, 过 200 目筛, 用 BET 法测其比表面积为 $180m^2/g$。使用前于 140℃烘干 4 小时除去水份, 在单分子层复合微粉中作为基体使用。

本文于 1997 年 1 月 10 日收到修改稿, 1996 年 12 月 5 日收到初稿。国家自然科学基金资助项目

KCl 及 α-Al_2O_3: 分析纯, 360 目, 使用前于 120℃烘干 2 小时, 用于 X 射线相定量参比物。

2.2 复合微粉样品制备

分别以硝酸亚铈和醋酸亚铈为起始物配制一定浓度的溶液, 用计算量的铈盐溶液浸渍一定量的 γ-Al_2O_3 载体。静置浸渍 1 小时, 然后边搅拌、边蒸干。蒸干后于 120℃烘干 2 小时。依此方法制得的 CeO_2/γ-Al_2O_3 复合微粉的组成如表 1 和表 2 所示。

表 **1** 以硝酸亚铈为起始物的 CeO_2/γ-Al_2O_3 复合微粉的组成

样品编号	1	2	3	4	5	6	7
γ-Al_2O_3 中 CeO_2 含量 / $g \cdot g^{-1}$	0.00	0.03	0.04	0.05	0.069	0.103	0.138

表 **2** 以醋酸亚铈为起始物的 CeO_2/γ-Al_2O_3 复合微粉的组成

样品编号	1	2	3	4	5	6	7
γ-Al_2O_3 中 CeO_2 含量 / $g \cdot g^{-1}$	0.00	0.03	0.103	0.138	0.206	0.251	0.276

2.3 X 射线实验

采用 X 射线衍射法鉴定分散相(第二相) CeO_2, 所采用仪器为 BD-78X 射线衍射仪。采用 X 射线相定量参比法测定两组样品的 CeO_2 单层分散阈值[4]。

3 实验结果及讨论

3.1 CeO_2 在 γ-Al_2O_3 表面的存在状态

以硝酸亚铈为起始原料, 浸渍制得的复合微粉样品组分如表 1 所示, 其对应的 X 射线衍射图如图 1 所示; 以醋酸亚铈为原料制得的样品组分如表 2 所示, 其对应的 X 射线衍射图与图 1 类似。

X 射线衍射定性鉴定表明, 在 450℃焙烧得到的 CeO_2/γ-Al_2O_3 复合微粉样品中铈氧化物的物相为 CeO_2。为对比研究 CeO_2/γ-Al_2O_3 复合微粉中 CeO_2 的存在状态, 采用机械混合法另外制备了一个 CeO_2 与 γ-Al_2O_3 的混合物样品, 其中 CeO_2 的含量为 0.03g $CeO_2/g_{(\gamma\text{-}Al_2O_3)}$; 其 X 射线衍射图如图 2 所示。

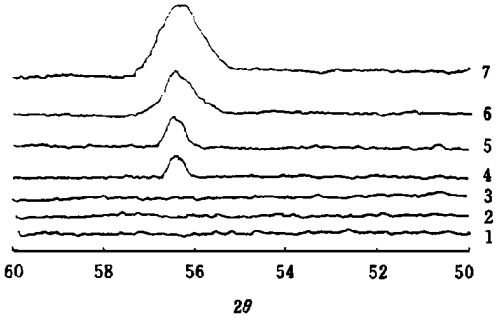

图 1 由硝酸亚铈制备的复合微粉的 X 射线衍射图

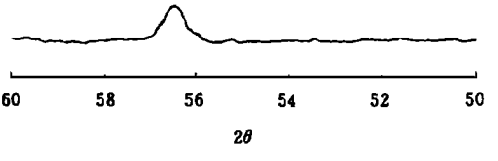

图 2 CeO_2 与 γ-Al_2O_3 机械混合样品的 X 射线衍射图

由图 1、图 2 可见, 用浸渍法制得的低含量复合微粉的衍射图与纯 γ-Al_2O_3 图谱几乎完全一样, 没有 CeO_2 晶相的(311)面衍射峰。这说明浸渍、焙烧得到的 CeO_2 在低含量时能以某种非晶态状态存在于 γ-Al_2O_3 表面。根据单层分散理论, 此时 CeO_2 处于单层分散状态。当 CeO_2 含量较高时, 除单层分散相外, 还有剩余晶相, 因此能显示出 CeO_2 晶相的(311)面衍射峰。

3.2　CeO_2 在 γ-Al_2O_3 表面的单层分散阈值

用 X 射线相定量参比法测定 CeO_2 在 γ-Al_2O_3 上的单层分散阈值: 选用 KCl 作参比物, 在 CeO_2/γ-Al_2O_3 复合微粉样品中掺入四分之一重量的参比物 KCl; 选取 CeO_2 在 $2\theta=56.45°$ 的衍射峰为晶相峰, KCl 在 $2\theta=40.85$ 的峰为参比峰。

根据 X 射线相定量参比法, 样品中 CeO_2 晶相重量 $W_{CeO_2(晶)}$、参比物 KCl 重量 W_{KCl} 和它们晶相峰强度 I 之间有如下关系:

$$\frac{I_{KCl}}{I_{CeO_2}} = K \cdot \frac{W_{KCl}}{W_{CeO_2(晶)}}$$

即

$$W_{CeO_2(晶)} = K \cdot W_{KCl} \cdot I_{CeO_2} / I_{KCl}$$

其中 K 为参比强度系数。因此, 复合微粉中 CeO_2 的晶相含量 $C_{晶}$ 为

$$C_{晶} = \frac{W_{CeO_2(晶)}}{W_{\gamma\text{-}Al_2O_3}} = K \cdot \frac{I_{CeO_2}}{I_{KCl}} \cdot \frac{W_{KCl}}{W_{\gamma\text{-}Al_2O_3}} = K \cdot A$$

其中

$$A = \left(\frac{I_{CeO_2}}{I_{KCl}} \cdot \frac{W_{KCl}}{W_{\gamma\text{-}Al_2O_3}}\right)$$

根据单层分散理论

$$C_{晶} = C_{总} - C_0 = W_{CeO_2} / W_{\gamma\text{-}Al_2O_3} - C_0$$

其中: C_0 为单层分散阈值 $(g_{(CeO_2)}/g_{(\gamma\text{-}Al_2O_3)})$; $C_{总}$ 为 CeO_2 的总含量 $(g_{(CeO_2)}/g_{(\gamma\text{-}Al_2O_3)})$; W_{CeO_2} 为 CeO_2 的总重量(g)。

由以上两式可得

$$C_{总} = C_0 + K \cdot A$$

所以, 以 $C_{总}$ 对 A 作图, 应得一直线, 直线截距即为单层分散阈值 C_0。

将表 1 复合微粉的 CeO_2 晶相峰强度及参比物 KCl 的参比峰强度, 按以上方法作图, 得到如图 3 所示的一条直线, 这进一步证明, CeO_2 能在 γ-Al_2O_3 表面上单层分散。

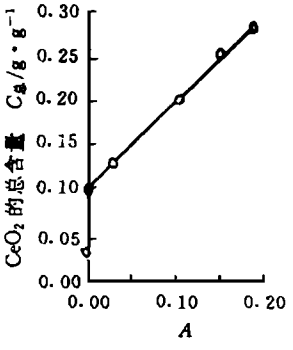

图 3　硝酸亚铈制备的复合微粉的单分子层阈值的测定

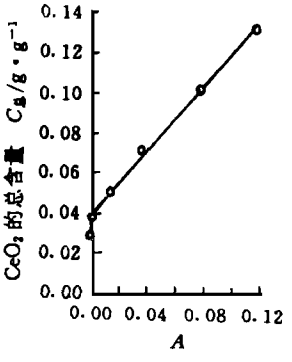

图 4　醋酸亚铈制备的复合微粉的单分子层阈值的测定

由图 3 可见, 以硝酸亚铈为原料制备的 CeO_2/γ-Al_2O_3 复合微粉中的 CeO_2 最大单层分散容量为 0.042 $g/g_{(\gamma\text{-}Al_2O_3)}$, 即其单层分散阈值为 0.042 $g/g_{(\gamma\text{-}Al_2O_3)}$; 对表 2 所示以醋酸亚铈为原料制备的 CeO_2/γ-Al_2O_3 复合微粉也进行了类似数据处理(如图 4 所示), 得到其单层分散阈值为 0.10 $g/g_{(\gamma\text{-}Al_2O_3)}$。这说明 CeO_2 的单层分散阈值与浸渍试剂种类有关。

4　结　　论

(1) CeO_2 可以在 γ-Al_2O_3 表面上形成单层分散相, 可以通过浸渍、焙烧的方法制备 CeO_2/γ-Al_2O_3 单分子层复合微粉。

(2) CeO_2 的单层分散阈值(最大单层分散容量)与浸渍试剂种类有关: 以硝酸亚铈为原料制备的 CeO_2/γ-Al_2O_3 复合微粉, 其 CeO_2 单层分散阈值为 0.042$g/g_{(\gamma\text{-}Al_2O_3)}$, 而以醋酸亚铈为原料浸渍制备的复合微粉, 其单层分散阈值为 0.10$g/g_{(\gamma\text{-}Al_2O_3)}$。

参 考 文 献

1 江东亮, 郭景坤. 硅酸盐学报, 1991, 19(3): 258

2 Izaki K, Hakkei K, Ando K, *et al*. Ultrastructure Processing for Advanced Ceramics. New York: John Willey & Sons Inc, 1988. 891

3 Xie Y C, Tang Y Q. Advances in Catalysis: Vol 37. New York: Academic Press Inc, 1990. 1

4 刘英骏. 中国科学, 1983 (B9): 788

STUDY OF MONOLAYER DISPERSION COMPOSITE POWDERS

Zhang Shichao Tan Jie Wei Jiansen Pan Minzi Zhou Yufeng

(Department of Materials Engineering, Beijing University of Aeronautics & Astronautics, Beijing 100083)

Abstract The $CeO_2/\gamma-Al_2O_3$ composite powder has been studied. The experimental results showed that the CeO_2 can disperse spontaneously onto the surface of $\gamma-Al_2O_3$ to form a monolayer, and the $CeO_2/\gamma-Al_2O_3$ monolayer dispersion composite powder could be prepared by impregnating $\gamma-Al_2O_3$ in a cerium salt's solution and followed by drying and calcining the impregnated samples. The monolayer dispersion threshold of composite powder changed by the cerium salt's solution, which should be 0.042 $g/g_{(\gamma-Al_2O_3)}$ for the composite powder prepared from $Ce(NO_3)_3$ solution and 0.10 $g/g_{(\gamma-Al_2O_3)}$ for that prepared from Ce(Ac) solution.

Key words cerium oxide, monolayer dispersion composite powder

---

(上接第 44 页)

2 陆地运输部门稳定增长, 汽车用 SMC 部件增多

遥遥领先于其他用途的陆地运输部门, 96 年的产量达到创记录的 45.2 吨, 比前一年增长约 1.7%。

轿车售量虽然减少为 860 台, 但在这一重要市场中复合材料的使用量却在继续增长。各种材料都在利用丰富多彩的成型方法, 适应着需要。

特别值得一提的是, 400 种以上的 SMC 部件由 30 家以上的制造业厂家进行生产, 包括国产车和进口车 130 多个车种采用 SMC 部件。

96 年, 准备在 29 种轿车上新采用 100 多种 SMC 部件, 这与 96 年的原计划比增加了 43%。新采用数中, 轿车 37 种, 轻型卡车 13 种, 大型卡车 56 种。仍然以外壁板为主, 而结构部件采用的比例也在逐渐增加。

那些曾经谈论要使用竞争材料的车种, 大部分部件均被新开发的 SMC 所取代。例如, GM 的电动汽车 EV-1 的发动机罩、车门、车箱盖, 相当于车外壁板 30% 的顶板、顶板周围的雨水槽等, 这类部件都是新开发的低比重(轻质) SMC 成型制品。

普利茅斯·徘徊者(Plymouth · Prowler) 的后部四开板、前挡泥板、前四开加长板、风挡围板、后平衡板、油箱盖等都是 SMC 成型件。

玻璃纤维增强热塑性塑料(FRTP) 在汽车领域的需要也在持续增长。举一个例子就是丰田-Ⅱ、蔡莎(Chaser)、克利斯塔(Kresta) 的2500cc 六缸发动机中使用的 FR(纤维增强) 尼龙制造的进气歧管。

丰田车虽然首次采用复合材料制造的歧管, 但发动机效率提高, 并可期待比铝制歧管有好的经济性。

拉挤成型法制造汽车部件的成功实例, 有用 CF 增强乙烯基酯聚酯/铝制造的传动轴, 现在 GM 和克莱斯勒二公司已经采用。此类部件正在形成一个汽车市场中的非 SMC 部门。

在轿车以外的陆地运输部门, Kenwors T2000 卧铺车驾驶室顶盖是 SMC 成型的最大制品。其他引人注目用途的实例有柴油发动机罩、柴油牵引车及摩托车空气滤清器罩等。

(下转第53页)