



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103086742 A

(43) 申请公布日 2013. 05. 08

(21) 申请号 201310027920. 8

(22) 申请日 2013. 01. 24

(71) 申请人 中国科学院金属研究所

地址 110016 辽宁省沈阳市沈河区文化路
72 号

(72) 发明人 王晓辉 方选明 周延春

(74) 专利代理机构 沈阳优普达知识产权代理事
务所(特殊普通合伙) 21234

代理人 张志伟

(51) Int. Cl.

C04B 38/06(2006. 01)

C04B 35/515(2006. 01)

B01J 32/00(2006. 01)

B01J 27/22(2006. 01)

权利要求书2页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

导电 Ti_3AlC_2 蜂窝陶瓷及其制备方法和用途

(57) 摘要

本发明涉及导电蜂窝陶瓷领域,具体为一种具有贯通四方孔结构的导电 Ti_3AlC_2 蜂窝陶瓷及其制备方法和用途。以 Ti_3AlC_2 陶瓷粉为原料,加入一定量的结合剂和添加剂炼泥后,通过蜂窝陶瓷真空挤出成型机挤出成型,得到 Ti_3AlC_2 蜂窝陶瓷坯体,在氧化铝管式气氛炉内无压烧结,烧结温度 1300-1500℃,烧结时间 0.5-3 小时。本发明制备两种 Ti_3AlC_2 蜂窝陶瓷,其通孔形状为四方孔,一种孔密度 300 孔 /in²(平方英寸,下同),壁厚 0.4mm;另一种孔密度 200 孔 /in²,壁厚 0.3mm。 Ti_3AlC_2 作为一种典型的 MAX 相陶瓷,其优良的导电性可以直接进行电加热,热膨胀系数与催化剂活性层的匹配性,使得挤出成型法制备的具有贯通孔结构的 Ti_3AlC_2 蜂窝陶瓷可用作汽车尾气净化用催化剂载体材料。

1. 一种导电 Ti_3AlC_2 蜂窝陶瓷, 其特征在于: 该 Ti_3AlC_2 蜂窝陶瓷具有贯通孔结构, 其通孔形状为四方孔, 孔密度 200-300 孔 / in^2 , 壁厚 0.3-0.4mm; Ti_3AlC_2 蜂窝陶瓷中, Ti_3AlC_2 所占的重量百分比为 99-100%。

2. 按照权利要求 1 所述的导电 Ti_3AlC_2 蜂窝陶瓷, 其特征在于: 导电 Ti_3AlC_2 蜂窝陶瓷的孔结构为两种: 一种孔密度 300 孔 / in^2 , 壁厚 0.4mm; 另一种孔密度 200 孔 / in^2 , 壁厚 0.3mm。

3. 按照权利要求 1 所述的导电 Ti_3AlC_2 蜂窝陶瓷的制备方法, 其特征在于, 该制备方法的具体步骤如下:

(1) 配料

按配比称量 Ti_3AlC_2 陶瓷粉料和结合剂, 结合剂为下列物质中的一种或两种以上物质的混合物: 淀粉、糊精、聚乙烯醇、墙纸胶粉, 结合剂占陶瓷粉料重量的 5-10%;

(2) 湿混

将混合料倒入滚筒磨或者行星磨中, 加入无水乙醇为介质进行湿混, 球磨介质为玛瑙球或者聚氨酯球或者钢球, 混合料与无水乙醇体积比为 3 : 2-2 : 1, 球料重量比为 0.5-2, 混料时间为 6-12 小时;

(3) 炼泥

待混合料自然晾干后, 加入去离子水、增塑剂进行手工混炼或者放入炼泥机中进行炼泥, 去离子水加入量为陶瓷粉料重量的 12-16%, 增塑剂为甘油, 加入量为陶瓷粉料重量的 1-3%, 均匀后加入润滑剂, 润滑剂为下列物质中的一种或两种以上物质的混合物: 桐油、硬脂酸、矿物油、食用植物油, 继续混炼, 最终获得陶瓷泥坯, 润滑剂加入量为陶瓷粉料重量的 0.5-1%;

(4) 陈腐

将陶瓷泥坯用保鲜膜包住, 放在阴凉潮湿处进行陈腐备用;

(5) 挤出

将陈腐好的泥料通过蜂窝陶瓷真空挤出成型机挤出, 挤出压力为 15-20MPa, 挤出速率为 5-15mm/s;

(6) 切割

用金属丝对挤出的蜂窝陶瓷生坯按照所需尺寸进行切割;

(7) 干燥

将蜂窝陶瓷生坯放在干燥箱中干燥, 第一阶段干燥制度为 60-90℃, 12-48 小时, 第二阶段干燥制度为 110-150℃, 12-48 小时;

(8) 烧成

将干燥后的蜂窝陶瓷生坯置入氧化铝坩埚中, 在氧化铝管式炉内进行高温处理, 炉内气氛为流动的高纯氩气, 其体积浓度 $\geq 99.999\%$, 升温速率为 2-10℃ / min, 烧结温度 1300-1500℃, 保温时间 0.5-3 小时, 结合剂、增塑剂、润滑剂在该阶段挥发除掉, 获得导电 Ti_3AlC_2 蜂窝陶瓷。

4. 按照权利要求 3 所述的导电 Ti_3AlC_2 蜂窝陶瓷的制备方法, 其特征在于, Ti_3AlC_2 陶瓷粉料的粒度 2-5 微米。

5. 按照权利要求 1 所述的导电 Ti_3AlC_2 蜂窝陶瓷的用途, 其特征在于, Ti_3AlC_2 作为一种典型的 MAX 相陶瓷, 利用其优良的导电性直接进行电加热, 热膨胀系数与催化剂活性层

的匹配性,使得挤出成型法制备的具有贯通孔结构的 Ti_3AlC_2 蜂窝陶瓷,可用作汽车尾气净化用催化剂载体材料。

导电 Ti_3AlC_2 蜂窝陶瓷及其制备方法和用途

技术领域

[0001] 本发明涉及导电蜂窝陶瓷领域,具体为一种具有贯通四方孔结构的导电 Ti_3AlC_2 蜂窝陶瓷及其制备方法和用途。

背景技术

[0002] 如今,汽车数量迅速增加,导致汽车尾气的排放量与日俱增。尾气中的一氧化碳(CO)、碳氢化合物(C_xH_y)、氮氧化物(NO_x)、二氧化硫、固体颗粒及醛类等物质有强烈刺激性的味道或有致癌作用,已经成为重要的大气污染源。

[0003] 为减少尾气的污染,主要采用尾气再循环、延迟点火时间等机内净化措施和高效催化技术等机外措施。高效催化技术是在尾气排出气缸进入大气前将 CO 、 C_xH_y 、 NO_x 转化为 CO_2 、 H_2O 、 N_2 。所采用的三元催化转化器由外壳、载体和催化剂三部分组成。其中载体是重要的组成部分,分为颗粒载体、陶瓷载体和金属载体。目前,大量使用的是蜂窝状整体式陶瓷载体,其材料为堇青石、莫来石、沸石、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、氧化锆、钛酸铝、二氧化钛、富铝红柱石、透锂长石、锂辉石、硅铝酸盐及硅酸镁等传统陶瓷。除了广泛使用的陶瓷载体外,由不锈钢或合金材料制作的金属箔载体逐渐进入人们的视野。与陶瓷载体相比,导电金属箔可以电加热,能减少汽车冷启动时间,显著降低了启动时有害气体的排放量。尽管金属箔载体性能优良,但成型工艺复杂,尤其是载体与催化剂活性层附着性差。

[0004] 目前,正在使用的催化剂载体面临的主要问题是:传统陶瓷载体不导电或导电性差,不易电加热,且抗热震性能不好;金属箔载体导电性好,可以电加热,但与催化剂活性层热膨胀系数差别大,活性层容易从载体上剥落。

[0005] MAX 相陶瓷(如 Ti_3SiC_2 、 Ti_3AlC_2 、 Ti_2AlC) 含有共价键和金属键,集成了陶瓷和金属的优点,如高的机械强度、优异的抗热震性和良好的导电性和易加工性能。这些性能恰好同时克服了传统陶瓷载体和金属箔载体的不足,使得 MAX 相陶瓷作为催化剂载体材料具有广泛的应用前景。但到目前为止,国内外尚未有 MAX 相蜂窝陶瓷的研究报道。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供一种制备具有贯通孔结构的多孔导电 Ti_3AlC_2 蜂窝陶瓷及其制备方法,并提出其用途,解决传统陶瓷载体不易电加热,且抗热震性能不好,并且,金属箔载体与催化剂活性层热膨胀系数差别大,活性层容易从载体上剥落等问题。

[0007] 本发明的技术方案是:

[0008] 一种导电 Ti_3AlC_2 蜂窝陶瓷,该 Ti_3AlC_2 蜂窝陶瓷具有贯通孔结构,其通孔形状为四方孔,孔密度 200-300 孔/ in^2 ,壁厚 0.3-0.4mm; Ti_3AlC_2 蜂窝陶瓷中, Ti_3AlC_2 所占的重量百分比为 99-100%。

[0009] 所述的导电 Ti_3AlC_2 蜂窝陶瓷的孔结构为两种:一种孔密度 300 孔/ in^2 ,壁厚 0.4mm;另一种孔密度 200 孔/ in^2 ,壁厚 0.3mm。

[0010] 所述导电 Ti_3AlC_2 蜂窝陶瓷的制备方法,具体步骤如下:

[0011] (1) 配料

[0012] 按配比称量 Ti_3AlC_2 陶瓷粉料和结合剂, 结合剂为下列物质中的一种或两种以上物质的混合物: 淀粉、糊精、聚乙烯醇、墙纸胶粉, 结合剂占陶瓷粉料重量的 5-10%。

[0013] 其中, Ti_3AlC_2 陶瓷粉料的粒度 2-5 微米。

[0014] (2) 湿混

[0015] 将混合料倒入滚筒磨或者行星磨中, 加入无水乙醇为介质进行湿混, 球磨介质为玛瑙球或者聚氨酯球或者钢球, 混合料与无水乙醇体积比为 3 : 2-2 : 1, 球料重量比为 0.5-2, 湿混时间为 6-12 小时。

[0016] (3) 炼泥

[0017] 待混合料自然晾干后, 加入去离子水、增塑剂进行手工混炼或者放入炼泥机中进行炼泥, 去离子水加入量为陶瓷粉料重量的 12-16%, 增塑剂为甘油, 加入量为陶瓷粉料重量的 1-3%, 均匀后加入润滑剂, 润滑剂为下列物质中的一种或两种以上物质的混合物: 桐油、硬脂酸、矿物油、食用植物油, 继续混炼, 最终获得陶瓷泥坯, 润滑剂加入量为陶瓷粉料重量的 0.5-1%。

[0018] (4) 陈腐

[0019] 将陶瓷泥坯用保鲜膜包住, 放在阴凉潮湿处进行陈腐(陈化) 备用。

[0020] (5) 挤出

[0021] 将陈腐好的泥料通过蜂窝陶瓷真空挤出成型机挤出, 挤出压力为 15-20MPa, 挤出速率为 5-15mm/s。

[0022] (6) 切割

[0023] 用金属丝对挤出的蜂窝陶瓷生坯按照所需尺寸进行切割。

[0024] (7) 干燥

[0025] 将蜂窝陶瓷生坯放在干燥箱中干燥, 第一阶段干燥制度为 60-90℃, 12-48 小时, 第二阶段干燥制度为 110-150℃, 12-48 小时。

[0026] (8) 烧成

[0027] 将干燥后的蜂窝陶瓷生坯置入氧化铝坩埚中, 在氧化铝管式炉内进行高温处理, 炉内气氛为流动的高纯氩气(体积浓度 $\geq 99.999\%$), 升温速率为 2-10℃/min, 烧结温度 1300-1500℃, 保温时间 0.5-3 小时, 获得导电 Ti_3AlC_2 蜂窝陶瓷。

[0028] 本发明中, Ti_3AlC_2 作为一种典型的 MAX 相陶瓷, 晶体结构中含共价键和离子键, 展现出金属和陶瓷的双重特性, 其优良的导电性可以直接进行电加热, 热膨胀系数 ($9.0 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, 25-1200℃) 与催化剂活性层 ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) 的匹配性, 使得挤出成型法制备的具有贯通孔结构的 Ti_3AlC_2 蜂窝陶瓷, 用作汽车尾气净化用催化剂载体材料。

[0029] 本发明的优点是:

[0030] 本发明以 Ti_3AlC_2 陶瓷粉为原料, 加入一定量的结合剂和添加剂炼泥后, 形成 Ti_3AlC_2 陶瓷可塑性泥料, 进一步通过蜂窝陶瓷真空挤出成型机挤出成型, 得到 Ti_3AlC_2 蜂窝陶瓷坯体, 在氧化铝管式气氛炉内无压烧结, 烧结温度 1300-1500℃, 烧结时间 0.5-3 小时。本发明制备两种 Ti_3AlC_2 蜂窝陶瓷, 其通孔形状为四方孔, 一种孔密度 300 孔/ in^2 , 壁厚 0.4mm; 另一种孔密度 200 孔/ in^2 , 壁厚 0.3mm。 Ti_3AlC_2 作为一种典型的 MAX 相陶瓷, 其优良的导电性可以直接进行电加热, 热膨胀系数与催化剂活性层的匹配性, 使得挤出成型法制

备的具有贯通孔结构的 Ti_3AlC_2 蜂窝陶瓷,用作汽车尾气净化用催化剂载体材料,可以避免汽车在冷启动时,由于温度低而不能很好地发挥催化剂的催化性能。

附图说明

[0031] 图 1. 孔密度 300 孔 / in^2 ,壁厚 0.4mm 的 Ti_3AlC_2 蜂窝陶瓷在 1300℃ 氩气气氛中烧结后的光学照片(a)和扫描照片(b)。

[0032] 图 2. 孔密度 300 孔 / in^2 ,壁厚 0.4mm 的 Ti_3AlC_2 蜂窝陶瓷在 1300℃ 氩气气氛中烧结后的 X 射线衍射分析图谱。

[0033] 图 3. 孔密度 200 孔 / in^2 ,壁厚 0.3mm 的 Ti_3AlC_2 蜂窝陶瓷在 1300℃ 氩气气氛中烧结后的光学照片。

具体实施方式

[0034] 下面通过实施例详述本发明。

[0035] 实施例 1

[0036] 以无水乙醇为介质,将 Ti_3AlC_2 粉(粒度 2-5 微米)与结合剂糊精(占陶瓷粉料重量的 8%) 在聚氨酯球磨罐中湿混,混合料与无水乙醇体积比为 3 : 2,球料重量比为 1.5,湿混时间为 8 小时。待混合粉料晾干后,加入塑性剂甘油与去离子水配成的溶液,进行手工混炼,去离子水加入量为陶瓷粉料重量的 13%,甘油加入量为陶瓷粉料重量的 2%。加入润滑剂桐油,继续混炼,最终获得陶瓷泥坯,润滑剂加入量为陶瓷粉料重量的 0.8%。陈化 12 小时后,以 30mm×30mm、400 孔的模具挤出成型,挤出压力为 18MPa,挤出速率为 10mm/s。用金属丝对挤出的蜂窝陶瓷生坯按照所需尺寸进行切割,得到蜂窝陶瓷坯体。将蜂窝陶瓷生坯放在干燥箱中干燥,第一阶段干燥制度为 80℃,24 小时,第二阶段干燥制度为 120℃,保温 24 小时。干燥后,将坯体置入氧化铝坩埚,在管式气氛炉内烧结 2 小时,气氛为高纯氩气,升温速率为 3℃ /min,烧结温度 1300℃。从而,获得导电 Ti_3AlC_2 蜂窝陶瓷。该 Ti_3AlC_2 蜂窝陶瓷具有贯通孔结构,其通孔形状为四方孔,蜂窝陶瓷的孔密度为 300 孔 / in^2 ,壁厚 0.4mm。烧结后,蜂窝陶瓷很好地保持了坯体的外形,如图 1(a) 所示。

[0037] 本实施例获得的 Ti_3AlC_2 蜂窝陶瓷中, Ti_3AlC_2 所占的重量百分比 $\geq 99\%$,电导率为 $420 \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

[0038] 实施例 2

[0039] 以无水乙醇为介质,将 Ti_3AlC_2 粉(粒度 2-5 微米)与结合剂淀粉(占陶瓷粉料重量的 5%) 在玛瑙球磨罐中湿混,混合料与无水乙醇体积比为 2 : 1,球料重量比为 0.5,湿混时间为 6 小时。待混合粉料晾干后,加入塑性剂甘油与去离子水配成的溶液,进行手工混炼,去离子水加入量为陶瓷粉料重量的 12%,甘油加入量为陶瓷粉料重量的 1%。加入润滑剂硬脂酸,继续混炼,最终获得陶瓷泥坯,润滑剂加入量为陶瓷粉料重量的 0.5%。陈化 12 小时后,以 30mm×30mm、400 孔的模具挤出成型,挤出压力为 15MPa,挤出速率为 5mm/s。用金属丝对挤出的蜂窝陶瓷生坯按照所需尺寸进行切割,得到蜂窝陶瓷坯体。将蜂窝陶瓷生坯放在干燥箱中干燥,第一阶段干燥制度为 60℃,48 小时,第二阶段干燥制度为 110℃,48 小时。干燥后,将坯体置入管式气氛炉(氧化铝坩埚)内烧结 3 小时,气氛为高纯氩气,升温速率为 2℃ /min,烧结温度 1400℃。从而,获得导电 Ti_3AlC_2 蜂窝陶瓷。该 Ti_3AlC_2 蜂窝陶瓷具有贯

通孔结构,其通孔形状为四方孔,蜂窝陶瓷的孔密度为 300 孔 /in²,壁厚 0.4mm。烧结后,蜂窝陶瓷的孔壁不变形,如图 1(b) 所示。

[0040] 本实施例获得的 Ti₃AlC₂ 蜂窝陶瓷中, Ti₃AlC₂ 所占的重量百分比 ≥ 99%, 电导率为 1214 Ω⁻¹ · m⁻¹。

[0041] 实施例 3

[0042] 以无水乙醇为介质,将 Ti₃AlC₂ 粉(粒度 2-5 微米)与结合剂聚乙烯醇(占陶瓷粉料重量的 10%) 在钢球磨罐中湿混,混合料与无水乙醇体积比为 3 : 2,球料重量比为 2,湿混时间为 12 小时。待混合粉料晾干后,加入塑性剂甘油与去离子水配成的溶液,进行手工混炼,去离子水加入量为陶瓷粉料重量的 16%,甘油加入量为陶瓷粉料重量的 3%。加入润滑剂矿物油,继续混炼,最终获得陶瓷泥坯,矿物油加入量为陶瓷粉料重量的 1%。陈化 12 小时后,以 37mm×37mm、324 孔的模具挤出成型,挤出压力为 20MPa,挤出速率为 15mm/s。用金属丝对挤出的蜂窝陶瓷生坯按照所需尺寸进行切割,得到蜂窝陶瓷坯体。将蜂窝陶瓷生坯放在干燥箱中干燥,第一阶段干燥制度为 90℃,12 小时,第二阶段干燥制度为 150℃,12 小时。干燥后,将坯体置入管式气氛炉(氧化铝坩埚)内烧结 2.5 小时,气氛为高纯氩气,升温速率为 5℃ /min,烧结温度 1400℃。从而,获得导电的 MAX 相蜂窝陶瓷。该 Ti₃AlC₂ 蜂窝陶瓷具有贯通孔结构,其通孔形状为四方孔,蜂窝陶瓷的孔密度为 200 孔 /in²,壁厚 0.3mm。炼泥所加的结合剂、增塑剂和润滑剂在干燥以及烧结阶段都挥发除掉,蜂窝陶瓷中以 Ti₃AlC₂ 为主相,如图 2 所示。

[0043] 本实施例获得的 Ti₃AlC₂ 蜂窝陶瓷中, Ti₃AlC₂ 所占的重量百分比 ≥ 99%, 电导率为 851 Ω⁻¹ · m⁻¹。

[0044] 实施例 4

[0045] 以无水乙醇为介质,将 Ti₃AlC₂ 粉(粒度 2-5 微米)与结合剂墙纸胶粉(占陶瓷粉料重量的 6%) 在聚氨酯球磨罐中湿混,混合料与无水乙醇体积比为 2 : 1,球料重量比为 1.8,湿混时间为 8 小时。待混合粉料晾干后,加入塑性剂甘油与去离子水配成的溶液,进行手工混炼,去离子水加入量为陶瓷粉料重量的 15%,甘油加入量为陶瓷粉料重量的 2%。加入润滑剂食用植物油,继续混炼,最终获得陶瓷泥坯,润滑剂加入量为陶瓷粉料重量的 0.6%。陈化 12 小时后,以 37mm×37mm、324 孔的模具挤出成型,挤出压力为 16MPa,挤出速率为 12mm/s。用金属丝对挤出的蜂窝陶瓷生坯进行切割,得到蜂窝陶瓷坯体。将蜂窝陶瓷生坯放在干燥箱中干燥,第一阶段干燥制度为 70℃,36 小时,第二阶段干燥制度为 130℃,36 小时。干燥后,将坯体置入管式气氛炉(氧化铝坩埚)内烧结 1.5 小时,气氛为高纯氩气,升温速率为 4℃ /min,烧结温度 1300℃。从而,获得导电 Ti₃AlC₂ 蜂窝陶瓷。该 Ti₃AlC₂ 蜂窝陶瓷具有贯通孔结构,其通孔形状为四方孔,蜂窝陶瓷的孔密度为 200 孔 /in²,壁厚 0.3mm。烧结后,蜂窝陶瓷很好地保持了坯体的外形,如图 3 所示。

[0046] 本实施例获得的 Ti₃AlC₂ 蜂窝陶瓷中, Ti₃AlC₂ 所占的重量百分比 ≥ 99%, 电导率为 348 Ω⁻¹ · m⁻¹。

[0047] 实施例结果表明,本发明可以根据需要使用不同模具,制备不同孔密度、不同壁厚的具有贯通孔结构的导电 Ti₃AlC₂ 蜂窝陶瓷。Ti₃AlC₂ 作为一种典型的 MAX 相陶瓷,其优良的导电性可以直接进行电加热,热膨胀系数与催化剂活性层的匹配性,使得挤出成型法制备的具有贯通孔结构的 Ti₃AlC₂ 蜂窝陶瓷,用作汽车尾气净化用催化剂载体材料。

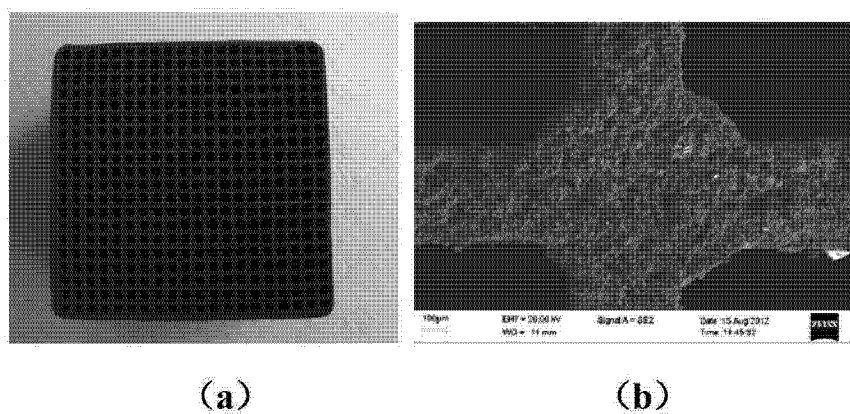


图 1

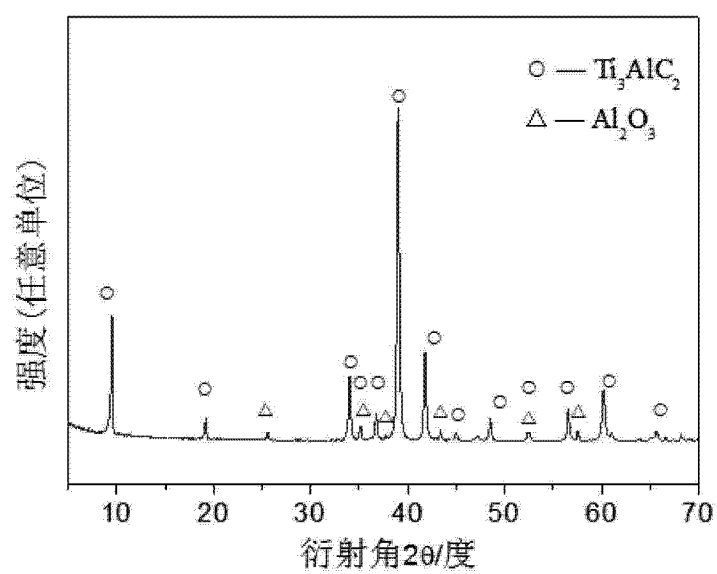


图 2

