

文章编号: 1004-0609(2004)S1-0250-05

基体对陶瓷复合膜的影响^①

张国昌¹, 张宝清¹, 林旭平¹, 陈运法², 谢裕生²

(1. 清华大学 核能技术设计研究院, 北京 102201;

2. 中国科学院 过程工程研究所, 北京 100080)

摘要: 以 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 代替异丙醇铝作为原料, 合成了 AlOOH 溶胶, 再在多孔 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 基体上, 通过浸提法制备了 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷复合膜, 研究了基体质量对膜和成膜过程的影响。研究发现, 基体的质量不但对膜的制备工艺过程有很大的影响, 还对最终膜孔的结构及热处理烧结机理过程有重要影响。考察了 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 薄膜的孔径和分离渗透性能随温度变化的规律, 以便利用 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的相变烧结过程原理, 控制复合层陶瓷膜的孔径大小和分布。

关键词: 基体; 陶瓷复合膜; 孔径控制

Effects of substrates on ceramic composite membrane

ZHANG Guo-chang¹, ZHANG Bao-qing¹, LIN Xu-ping¹, CHEN Yun-fa², XIE Yu-sheng²

(1. Institute of Nuclear Energy and Technology, Tsinghua University, Beijing 102201, China;

2. Institute of Chemical Metallurgy, Chinese Academy of Science, Beijing 100084, China)

Abstract: Alumina membrane was prepared by depositing AlOOH sol derived from $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ on the porous substrates with dipping-coating technology. The research mainly focused on the effects of substrates on the ceramic composite membrane and the processing. The results show that the porous ceramic substrates have great effects not only on processing procedure, but also on the pore structure and sintering mechanism. To control the pore size and its distribution of ceramic composite membrane, the change of the pore size and permeate of membrane was also taken into experiments due to phase transition and sintering under higher temperature.

Key words: substrate; ceramic composite membrane; pore size control

在实际工业应用中, 分离膜应具有足够高的渗透率和分离选择性, 对于大孔径的多孔陶瓷膜, 虽然渗透率大, 但分离选择性不高。而致密的陶瓷膜, 虽然分离选择性有所提高, 但因膜太厚而使得渗透率小, 太薄时则强度不够。为解决上述问题, 可在大孔径、大孔隙率的多孔陶瓷膜表面涂覆超薄、孔径较小的膜层形成不对称结构的陶瓷复合膜。这样多孔陶瓷基体既可保证膜的机械强度, 孔径较小的薄膜层又可提高膜的分离选择性, 同时由于分离层很薄, 可保证高的渗透率^[1,2]。在制备陶瓷复合膜时, 一般采用固态粒子烧结法^[3]和溶胶-凝胶法^[4]。固态粒子烧结法, 是由陶瓷烧结工艺发展而来的, 其工艺成熟, 便于工业化, 但由于其孔

径来源于粉料粒子间堆积形成的间隙, 孔径较大、分布较宽, 难以控制, 表面较粗糙, 且无法得到分布均匀的超细孔及纳米孔, 其孔径控制范围一般为 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 。溶胶-凝胶法具有过程温度低, 孔径分布窄等优点, 孔径主要是由溶胶中大小为 $1 \sim 50 \text{ nm}$ 的胶体粒子间堆积的缝隙, 主要用于制备微滤和纳滤膜。但该方法易受支撑体表面粗糙度、孔径大小及分布的影响。

针对上述问题, 采用溶胶-凝胶法制备系列孔径的 Al_2O_3 陶瓷复合膜, 重点研究基体的质量对膜和成膜过程的影响, 并利用 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的相变烧结过程原理, 通过最终烧结温度控制复合膜的孔径大小和分布。

① 基金项目: 清华大学基础研究基金资助项目(JC2001052)

作者简介: 张国昌(1970-), 男, 博士。

通讯作者: 张国昌, 博士; 电话: 010-89796119; E-mail: fine_ceramics@tsinghua.edu.cn

1 实验

1.1 实验试剂和材料

$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, HNO_3 , HCl (AR, 北京化工厂), $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ (AR, Fluka), PVA ($M_r = 1750$, AR, 北京旭东化工厂)。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 基体 A (直径 30 mm, 厚 2 mm, 平均孔径 $0.2 \mu\text{m}$, 孔隙率 35%, 南京化工大学), $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 基体 B (直径 30 mm, 厚 2 mm, 平均孔径 $0.5 \mu\text{m}$, 孔隙率 35%, 南京化工大学), $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 基体 C (直径 25 mm, 厚 2 mm, 平均孔径 $1.6 \mu\text{m}$, 孔隙率 33%, 山东淄博陶瓷研究所)

1.2 实验制备

取 40 g $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 加入到 160 mL 去离子水中, 再加入 50 mL 的浓氨水, 搅拌均匀后, 将容器密封, 在 60°C 下水解 24 h, 得到絮状沉淀, 用去离子水洗涤除去氯离子至中性, 加入 200 mL 去离子水, 加热搅拌至 90°C , 加入 1.5 g 浓硝酸解胶, 反应 1 h 后便得到透明稳定的 AlOOH 溶胶。用 $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ 制备 AlOOH 溶胶, 详细过程见文献 [5]。

取一定量的 AlOOH 溶胶, 按 1 g Al_2O_3 中加入 0.25 g PVA , 搅拌均匀, 用作涂膜溶胶。然后用浸提法, 在预先清洗、干燥处理后的多孔 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷基体上制备一层 AlOOH 凝胶薄膜。将多孔基体表面形成的凝胶薄膜, 依次在室温和 40°C 下干燥 24 h 以上, 然后在程序升温炉中以 $60^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速度升温到 450°C , 再恒温 3 h, 制得纳米孔径的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 过渡层。随后, 在不同的温度下 ($450 \sim 1200^\circ\text{C}$), 对 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 膜进行高温处理。

2 分析表征

溶胶中 AlOOH 胶体粒子的大小采用拟弹性光散射测量仪 (Brookhaven, ZetaPlus Particle Sizing Software Ver. 2.07) 测定。经 40°C 干燥后的凝胶粉末采用 TGA/DTA 曲线差热分析仪 (Dupont 2100) 进行分析, 测试条件为在空气气氛中, 以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度加热至 1200°C 。溶胶中 AlOOH 胶体粒子的组成结构及烧结后的相组成用 XRD (Siemens D500) 鉴定。膜的透气率由材料孔分布测量仪 (COULTER POROMETER II) 测试得到。膜的透水率和蛋白质截留率用自制的膜渗透池进行测试。

定。

3 结果与讨论

3.1 溶胶的合成

粒子胶体法制备分离膜的过程中, 胶体粒子的粒径和浓度, 将直接影响膜的成型和膜孔径结构。涂膜时, 最重要的参数为胶体粘度, 而粘度的大小主要取决于胶体粒子的粒径和浓度。粒径越大, 浓度越高, 溶胶的粘度越大, 越有利于在多孔基体表面形成类似蛋糕状的凝胶薄层。胶体的粒径大小, 主要通过 pH 值来控制^[5]。当以 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为前驱物制备溶胶, $c(\text{H}^+)/c(\text{Al}^{3+})$ 为 0.17 时, 相对应的胶体粒径为 $45 \sim 50 \text{ nm}$, 制膜效果较好。XRD 分析结果表明, 胶体粒子为 AlOOH 相结构。

3.2 基体对膜制备工艺的影响

3.2.1 基体对膜成型工艺过程的影响

从浸提过程机理来看^[6], 基体的孔径越大, 胶体粒子越小, 浓度越稀, 第 1 阶段的孔阻塞过程时间就越长, 从而就很难过渡到第 2 阶段, 在表面上也很难形成凝胶薄膜; 相反, 浸渍过程很快转入到第 2 阶段, 在表面形成凝胶薄膜。为了研究基体的孔径结构对成膜过程的影响, 选择了 3 种不同的基体, 考察在不同的胶体浓度和浸渍时间条件下的成膜情况。实验结果表明, 基体孔径越大, 所需溶胶的粘度和浓度就越高, 浸渍时间就越长。例如, 在平均孔径为 $1.6 \mu\text{m}$ 的基体 C 表面涂膜, 溶胶中胶体粒子的浓度必需高于 3%, 浸渍时间大于 400 s; 而对于 $0.5 \mu\text{m}$ 孔径的基体 B, 浓度则需小于 3%, 当浓度为 2.9% 时, 浸渍时间宜小于 25 s; 对于孔径为 $0.2 \mu\text{m}$ 的基体 A 时, 不但浓度应小于 3%, 而且当浓度为 2.9% 时, 浸渍时间应小于 20 s。

3.2.2 基体的质量对膜热处理工艺的影响

从上述实验结果可知, 基体的孔径对顶层凝胶薄膜的成型有很大的影响, 实验研究还发现, 基体的质量还影响到膜的热处理工艺过程及其烧结机理过程。

膜的制备成功与否, 在于最终热处理后膜是否完好无损, 有无裂缝。溶胶-凝胶法制备 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 膜时, 溶胶中的 AlOOH 溶胶颗粒为片状, 形成凝胶层时以卡片形式堆积, 膜中孔来源于胶体粒子间堆积所形成的缝隙 (即缝隙孔)。这种缝隙状孔结构比球状颗粒形成的堆垛结构更稳定, 而且在凝胶干燥过程中可以通过自身的重排释放应力, 降低了产生

裂缝的可能性。正是由于这一特色, Al_2O_3 几乎是所有氧化物中最容易成膜的材料。

实验研究发现, 这一规律只在较低温(小于 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$)的条件下适用。当温度进一步升高, 特别是当温度高于 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 由于 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相的形成, 膜孔径急剧增大, 膜是否开裂不但取决于升温速度, 而且还与基体的孔径结构有关。

表 1 中的结果表明, 当温度高于 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 对于 $1.6\text{ }\mu\text{m}$ 的基体 C, 在升温速度为 $60\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 时, 顶膜仍没有裂缝产生。但对于孔径为 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 的陶瓷基体 B, 只有在升温速度小于 $15\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 时, 才不出现裂缝。而当孔径为 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 时, 升温速度必需控制在 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 以内, 即在进一步的高温热处理过程中, 基体的孔径越小, 越易出现裂缝。

当温度小于 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 膜中的颗粒一直为片状结构, 卡片式堆积的颗粒截面之间发生滑动, 通过自身的重排释放所受的热应力, 使得膜不易开裂和

出现缺陷。当温度为 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上时, 膜的热处理受烧结机理控制, 发生的变形为非塑性变形, 很容易导致缝和缺陷的产生, 特别是在高温相变阶段。

在进一步的热处理过程中, 支撑体的孔径越小, 越容易产生裂缝, 烧结过程热应力是产生裂缝的根源。从膜的断面 SEM 照片(图 1)还可看出, 孔径越大, 溶胶中的胶体粒子渗透到支撑体孔内的距离越长, 顶膜与支撑体间的过渡层就越厚。若将过渡层看成顶膜的一部分, 这样顶膜面的支撑体侧就是凹凸不平的。本文作者初步认为, 烧结过程的热应力可能是通过支撑体的凸出部分得到释放和减缓^[7]。支撑体孔径越大, 凸出程度越高, 释放集中应力越强。由此可解释支撑体的孔径越小, 顶层薄膜越易产生裂缝。

由图 1 和图 2 的实验结果表明, 基体质量不同, 最终烧结得到膜表面的孔径结构也有本质的差别。

表 1 不同基体表面 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 膜的高温热处理结果

升温速度/ ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$)	基体 A		基体 B		基体 C	
	顶膜厚度/ μm	顶膜	顶膜厚度/ μm	顶膜	顶膜厚度/ μm	顶膜
60	1.5	裂缝	1.0	裂缝	0.8	无裂缝
30	1.5	裂缝	1.0	裂缝	0.8	无裂缝
15	1.5	裂缝	1.0	无裂缝	0.8	无裂缝
10	1.5	无裂缝	1.0	无裂缝	0.8	无裂缝

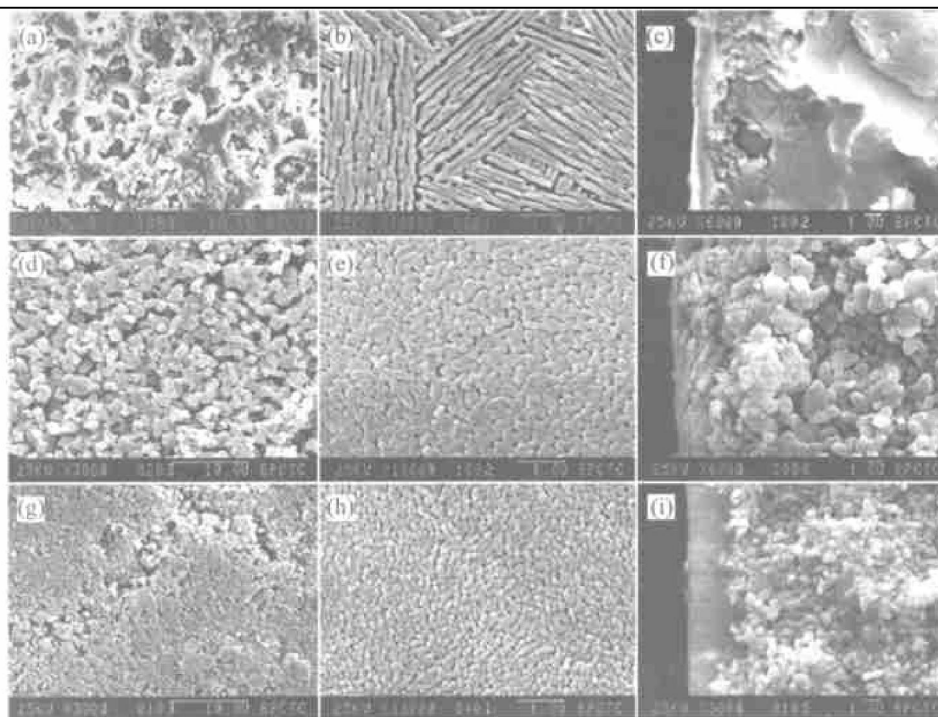


图 1 不同基体上复合膜的表面、断面及基体表面的 SEM 照片

- (a) —基体 C 表面; (b) —以基体 C 为载体的顶膜表面; (c) —以基体 C 为载体的顶膜段面;
(d) —基体 B 表面; (e) —以基体 B 为载体的顶膜表面; (f) —以基体 B 为载体的顶膜段面;
(g) —基体 A 表面; (h) —以基体 A 为载体的顶膜表面; (i) —以基体 A 为载体的顶膜段面

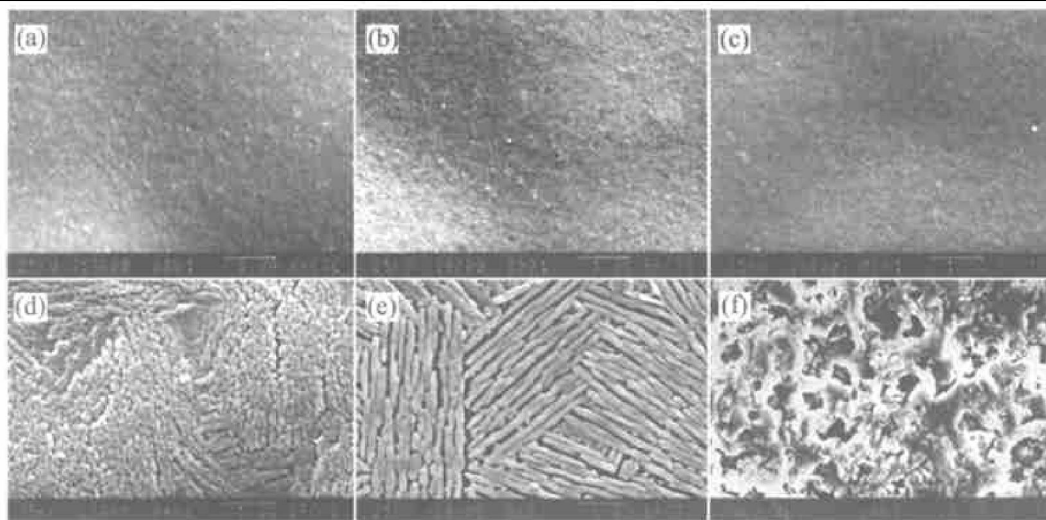


图 2 不同烧结温度下基体 C 上的复合层膜表面孔径结构
(a) —450 °C; (b) —900 °C; (c) —1 000 °C; (d) —1 100 °C; (e) —1 200 °C; (f) —基体表面

其中基体 C 表面的 γ - Al_2O_3 在烧结相变过程中, 出现重结晶的晶体由初始片状结构重排变成针棒状 α - Al_2O_3 晶体。而对于载体 A 和 B, 经烧结相变重结晶后, 形状没有产生较大的变化。XRD 分析发现基体 C 比基体 A 和 B 含有较多的 SiO_2 , 但其作用机理有待进一步研究。

3.3 热处理温度对膜性能参数的影响

3.3.1 热处理温度对膜孔径结构的影响

膜最基本的性能是膜的孔结构和分离性能。随温度的进一步升高, γ - Al_2O_3 晶相结构发生变化, 孔径也随之增大, 由此膜的分离性能也发生变化, 下面将分别加以讨论。

膜的表面 SEM 照片说明(见图 2), 当膜的热处理温度高于 1 000 °C 时, 膜孔径急剧增大。Larbot 和 Lin 等^[8,9]对无支撑型的 γ - Al_2O_3 陶瓷膜进行了研究, 得到这一孔径大小的急剧转变温度也为 1 000 °C, 而 Leenaars 和 Chang^[10,11]得到的转变温度为 900 °C。

研究结果表明, 当 γ - Al_2O_3 发生相变, 经 δ - Al_2O_3 转变为 α - Al_2O_3 时, 膜孔径急剧增大, γ - Al_2O_3 和 α - Al_2O_3 的晶体结构差异很大^[10]。 γ - Al_2O_3 在相变前, 孔径发生微小增大, 由于其烧结过程受扩散控制, 主要是瓶颈孔的形成。XRD 分析结果表明, γ - Al_2O_3 在 900 °C 时出现 δ - Al_2O_3 , 在 1 050 °C 时开始出现 α - Al_2O_3 , 在 1 100 °C 时完全转变为 α - Al_2O_3 , 这与膜孔径的变化规律相吻合。由图 1 可以估计, 当支撑体的孔径为 1.6, 0.5 和 0.2 μm 时, 其厚度分别为 0.8, 1.0 和 1.5 μm (见表 1)。

3.3.2 热处理温度对膜渗透性的影响

在压差为 4×10^5 Pa, 室温条件下, 对不同温度

下烧结形成的分离膜的透水率和透气率进行测定, 结果如图 3 所示。实验结果表明, 膜的渗透率随烧结温度的升高而增大, 1 000 °C 后, 膜的渗透率急剧增大, 但透气率增大幅度较透水率的增大幅度小。

液体透过多孔膜的渗透速率可表示为^[10]

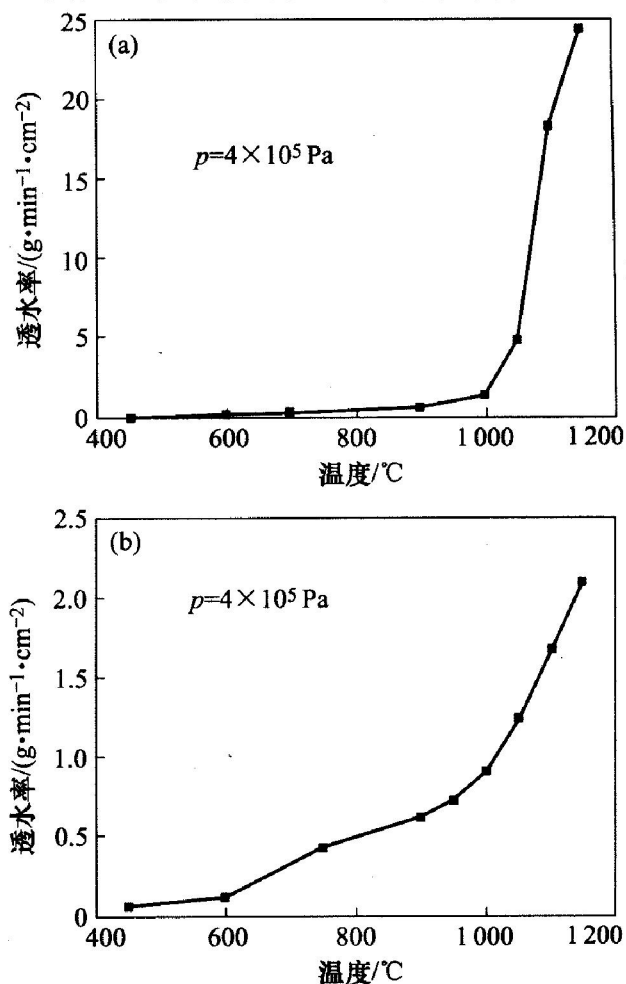


图 3 不同温度下烧结得到的膜的渗透性能

$$J = \frac{Q}{A} = \frac{\Delta p r^2 \varepsilon}{8 \mu L} \quad (1)$$

式中 r 为膜的孔径; ε 为孔隙率; μ 为液体粘度; Δp 为膜两侧的压力差; L 为膜的厚。

气体透过多孔膜, 若只考虑粘性流和 Knudsen 流, 其渗透率可表示为^[26]

$$J = (k_0 + \frac{B_0 p}{\eta}) \frac{\Delta p}{L} \quad (2)$$

$$K_0 = \frac{4 \delta \varepsilon}{3 k_1 q^2} \sqrt{\frac{8 R T}{\pi M}} \quad (3)$$

$$B_0 = \frac{r^2 \varepsilon}{q^2 k_2} \quad (4)$$

式中 q 为曲率因子; R 为气体常数; T 为绝对温度; M 为气体的相对分子质量; δ/k_1 对所有的膜均为 0.8; k_2 对所有的膜均为 2.5。

膜的渗透率不仅与孔径的大小有关, 而且还受膜孔隙率的影响。随着 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶相的生成, 孔径急剧增大, 膜的渗透率也急剧增大; 但另一方面, 膜的孔隙率也随着 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶相的生成大幅度地降低^[10], 导致膜渗透率也大幅度降低。上述公式中, 透水率分别与 r^2 和 ε 成正比, 而透气率中的 Knudsen 流分别与 r 和 ε 成正比, 相比之下, knudsen 流所占的比例较大, 膜透气率的变化主要与 knudsen 流的变化有关。所以, 随着 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶相的生成, 孔径急剧增大, 但由于膜的孔隙率也有较大幅度的降低, 因此, 膜的透气率的增大幅度不如透水率的增大幅度。

3.3.3 热处理温度对膜的 BSA 截留率的影响

随着温度的升高, 膜对 BSA ($M_r = 67\,000$, Sigma) 的截留率变化如图 4 所示。结果显示, 随着温度的升高, 膜对 BSA 的截留率逐步降低, 1 050 °C 时急剧降低至接近零。由于膜对 BSA 的截留率只与膜的孔径大小有关, 与孔隙率、孔表面积无关。由实验结果证明在 1 050 时, 开始出现 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$,

孔径急剧增大, 与 SEM 照片的观察结果相吻合。

4 结论

实验研究表明基体孔径结构与表面特性不但对陶瓷复合膜的制备工艺有很大的影响, 而且对复合膜层的孔径结构和分布有重要的影响, 基体不同, 其烧结机理过程有本质的差别。 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 膜随着温度升高, 孔径不断增大, 1 000 °C 以后, 由于 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶相的出现, 孔径急剧增大, 而且分布均匀, 膜的透水率和透气率都急剧增大, 但透气率增大幅度较透水率的增大幅度小。膜对蛋白质的 BSA ($M_r = 67\,000$) 截留率随温度的升高而降低, 在 1 050 °C 时, 急剧降低至接近零。

参考文献

- [1] 张华民, 王志群. 无机分离膜的研究现状与发展前景 (I) ——无机分离膜的制备与表征[J]. 无机材料学, 1993, 8(1): 1-11.
- [2] 张国吕, 陈运法, 王立新, 等. 陶瓷复合过滤膜的研究进展[J]. 化工冶金, 1999, 20(1), 105-112.
- [3] 王公应. 微孔 Al_2O_3 膜的研究进展[J]. 无机材料学报, 1993, 8(3): 257-265.
- [4] David W J. Sol-gel processing of ceramics and glass[J]. Am Ceram Soc Bull, 1985, 64(12): 1597-1602.
- [5] Yoldas B. Alumina gels that form transparent Al_2O_3 [J]. Journal of Materials Science, 1975, 10(11): 1856-1860.
- [6] Anderson M A, Gieselman M L, Xu Q. Titania and alumina ceramic membranes[J]. Journal of Membrane Science, 1988, 39(3): 243-258.
- [7] 范玉殿, 周志烽. 薄膜内应力的起源[J]. 材料科学与工程, 14(1): 5-12.
- [8] Larbot A, Alry J A, Fabrem J P, et al. Microporous layers from. Sol-gel techniques[A]. Mater Res Soc Symp Proc[C]. California: Materials Research Society, 1986. 659-664.
- [9] Lin Y S, De Vries K J, Burggraaf A J. Thermal stability and its improvement of the alumina membrane top layers prepared by sol-gel methods[J]. Journal of Materials Science, 1991, 26(3): 715-720.
- [10] Leenaars A E, Burggraaf A J. The preparation and characterization of alumina membranes with ultrafine pores: 2 the formation of supported membranes [J]. Journal of Colloid Interface Science, 1985, 105(1): 27-40.
- [11] Chang C H, Gopalan R G, Lin Y S. A comparative study on thermal and hydrothermal stability of alumina, titania and zirconia membranes[J]. Journal of Membrane Science, 1994, 91(1-2): 27-45.

(编辑 李艳红)

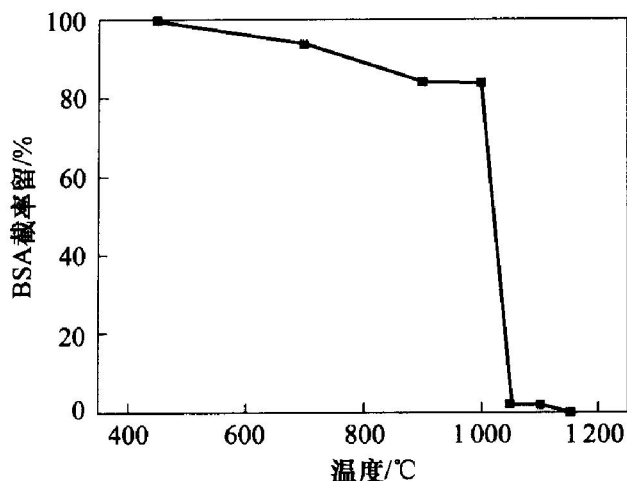


图4 烧结温度对膜的 BSA 截留率的影响