

溶胶 - 凝胶法制备不对称氧化铝膜*

黄肖容 黄仲涛

(华南理工大学化学工程系 广州 510641)

摘 要

以异丙醇铝为原料,过量的水、醇溶剂的存在有利于异丙醇铝水解.适宜的水铝比 $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}^{3+}$ 为 100:1,醇铝比 $\text{ROH}/\text{Al}^{3+}$ 为 5:1,酸胶溶剂的浓度 $\text{H}^+/\text{Al}^{3+}$ 为 0.07:1.溶胶的雾化快速胶凝法,大大缩短了凝胶干燥的时间,采用这种方法能容易地制备膜厚均匀、且无龟裂的无机氧化铝膜.适宜的溶胶浓度为 0.5~1.4 mol AlOOH/L 溶胶,喷雾距离 <200 mm,膜厚与溶胶浓度、喷雾时间成正比,与喷雾距离的平方成反比.用 $\gamma\text{-AlOOH}$ 溶胶对基质膜作进一步的修饰制备不对称氧化铝膜时,勃母石溶胶的初始晶粒的大小决定着氧化铝膜的孔径,勃母石溶胶的胶体粒子的直径决定着形成的不对称膜的稳定性.勃母石溶胶的胶体粒子的平均直径与支撑体基质膜表面的最可见孔径相当时,喷涂于基质膜表面的溶胶快速胶凝后,能形成无裂纹和针孔的均匀凝胶膜.以表面最可见孔径为 0.1 μm 的氧化铝膜为基质膜,雾化溶胶胶粒平均直径为 100 nm 左右的勃母石溶胶,喷涂于基质膜表面,快速胶凝后于 400°C 焙烧形成的支撑 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 膜孔径为 3 nm.

关 键 词 不对称氧化铝膜,溶胶 - 凝胶法,溶胶快速胶凝

分 类 号 O 484

1 引言

由于无机陶瓷膜优良的热、化学和机械稳定性,在膜分离、膜反应和膜催化领域有非常广泛的应用前景,引起人们的高度重视,自八十年代以来得到了很快的发展.根据所用的原料和需要制备的无机膜的孔径范围的不同,可采用固态粒子烧结法、CVD 法、阳极氧化法和溶胶 - 凝胶法等多种方法制备无机膜.溶胶 - 凝胶法是以有机和无机金属盐为原料,用化学方法,使无机盐或金属醇盐在水或有机溶剂中发生水解或醇解,形成的稳定的溶胶胶凝,即可制成所需的制品.由于溶胶 - 凝胶法能在低温下(约 400~600°C)制备高纯的无机陶瓷膜,且溶胶 - 凝胶法制备的无机陶瓷膜孔径小(约为几个 nm)、膜的孔径分布窄、又易于对多孔支撑体进行修饰及制成小孔径的、膜厚薄的负载膜,因此溶胶 - 凝胶法被普遍认为是制备无机陶瓷膜的最有效的方法^[1~4].溶胶 - 凝胶技术已被广泛用于氧化铝、氧化硅、氧化钛等无机膜的制备^[5],其中又以氧化铝膜的研究较广泛^[6~9].本文研究了溶胶 - 凝胶法制备不对称氧化铝膜.

* 1997-08-04 收到初稿, 1997-09-29 收到修改稿

2 实验部分

原料: 异丙醇铝、蒸馏水、异丙醇、盐酸、硝酸、硫酸、乙酸、自制氧化铝基质膜.

2.1 勃姆石 (boehmite) AlOOH 溶胶的制备

以异丙醇铝为原料, 将异丙醇铝 (用异丙醇处理后) 在 $>50^{\circ}\text{C}$ 、高速搅拌的过量蒸馏水中水解, 加入一定浓度的胶溶剂, 将形成的水解产物在一定温度下胶溶, 形成勃姆石 (boehmite) AlOOH 胶体溶液, 将该胶体溶液在敞开的容器中加热到沸点, 排除胶体溶液中的醇, 在 80°C 左右回流 6~18h, 获得稳定的勃姆石 (boehmite) AlOOH 溶胶.

图 1 是勃姆石 (boehmite) AlOOH 溶胶的制备简图.

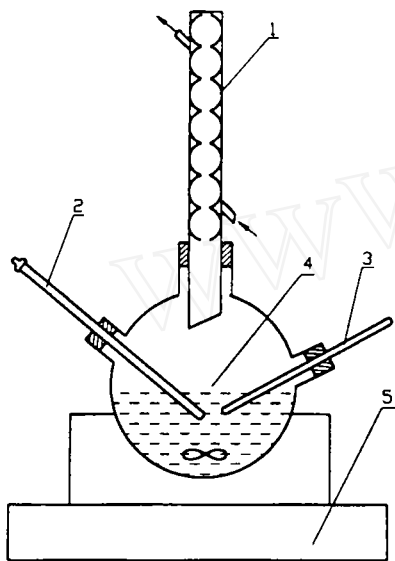


图 1 勃姆石溶胶的制备简图

Fig. 1 Schematic diagram of preparation of boehmite sol

1. Condenser coil; 2. Contact thermometer;
3. Thermometer; 4. Hydrolysis reactor; 5. Apparatus of heating and stirring

2.2 不对称氧化铝膜的制备

以自制的氧化铝基质膜为载体, 采用溶胶的快速胶凝法^[10], 将制备的、稳定的勃姆石溶胶雾化喷涂于基质膜表面上, 形成无裂纹的均匀凝胶膜, 干燥后在 $>350^{\circ}\text{C}$ 焙烧, 就可获得不对称氧化铝膜.

图 2 是溶胶快速胶凝的工艺简图; 溶胶首先用高速气体雾化, 雾化后的雾状溶胶喷涂在基膜上, 很快形成勃姆石湿凝胶. 雾化气体采用惰性气体 (本实验采用氮气), 气体压力为 $0.2\sim0.6\text{MPa}$, 喷雾距离 $<200\text{mm}$. 用这种方法制备的氧化铝膜厚容易控制, 根据溶胶浓度的

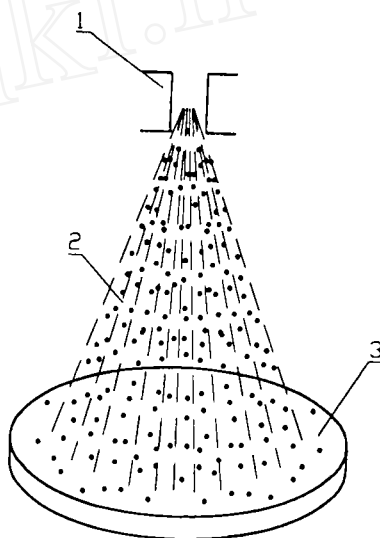


图 2 溶胶快速胶凝工艺简图

Fig. 2 Schematic diagram of the rapid gelation processing of sols

1. Nozzle; 2. Spraying sols; 3. Supporter

不同、喷雾距离的远近、喷涂时间的多少,膜的厚度从 $<0.1\mu\text{m}$ 到几百个 μm .

3 结果与讨论

溶胶 - 凝胶法制备的勃姆石溶胶是由纳米微晶组成,在这种溶胶中,溶胶的胶粒通常是这些微晶的聚集体,由于在干燥过程中毛细管力的作用,这些聚集体会发生解离,可以认为,勃姆石凝胶膜的孔径大小及形状取决于溶胶中初始勃姆石晶粒的大小、形状和成膜时的堆积方式^[6].溶胶胶粒大小则决定着溶胶的稳定性,溶胶的性能是否稳定、长时间放置后是否出现沉淀将影响溶胶的成膜,而且在制备不对称氧化铝膜时,胶粒的粒径与基质膜的匹配程度也决定着溶胶能否负载于基层膜上和形成的不对称膜的稳定性.而溶胶的制备条件影响勃姆石晶粒的大小、溶胶的胶粒的大小.由于溶胶 - 凝胶法制备的勃姆石溶胶干燥形成的勃姆石凝胶膜呈 (020) 择优取向,在成膜过程中勃姆石晶粒都是以 (020) 平行于基底逐层生长的^[11],所以用垂直于 $<020>$ 方向上的晶粒的长度 $L_{(020)}$ 来表示勃姆石初始晶粒的长度.

3.1 制备条件对勃姆石 AlOOH 溶胶的影响

勃姆石 (boehmite) AlOOH 溶胶的稳定性和溶胶粒子的大小、形状影响勃姆石 AlOOH 凝胶的性能和生成膜的孔径、孔形状和孔径的分布、孔隙率.勃姆石 AlOOH 溶胶的稳定性和溶胶粒子的大小、形状取决于异丙醇铝的水解条件、胶溶剂的类型及浓度等勃姆石 AlOOH 溶胶的制备条件.表 1~3 是不同溶胶制备条件下获得溶胶的性能.

表 1 不同水解温度制得的溶胶的性能

Table 1 Appearance and viscosity of the sols at different temperatures

Temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Room temperature	60	70	80	84	89
Viscosity/ $10^{-3}\text{Pa}\cdot\text{s}$	—	9.371	6.360	2.953	3.019	4.211
Appearance of sol	Opaque	White	Clear	Clear	Clear	Clear

$\text{H}_2\text{O}/\text{Al}^{3+}=100:1$, $\text{ROH}/\text{Al}^{3+}=5:1$, $\text{H}^{+}/\text{Al}^{3+}=0.07:1$, 1h hydrolysis

表 2 不同 $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}^{3+}$ 的溶胶的粘度大小及性能

Table 2 Viscosity of the sols prepared at different $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}^{3+}$ (mol ratio)

$\text{H}_2\text{O}/\text{Al}^{3+}$	Viscosity/ $10^{-3}\text{Pa}\cdot\text{s}$	Appearance of sol	$L_{(020)}/\text{nm}$	Diameter of colloidal particles/nm
50:1	—	Too thick	—	—
100:1	2.370	Clear sol	2.8	108
125:1	1.805	Clear sol	2.6	98
150:1	1.494	Clear sol	2.0	70
175:1	1.915	Clear sol	3.1	110
200:1	2.534	Clear sol	4.2	124
*50:1	23.709	White sol	8.4	180
*100:1	3.738	Clear sol	6.2	135

Hydrolysis temperature: 84°C , $\text{ROH}/\text{Al}^{3+}=5:1$; $\text{H}^{+}/\text{Al}^{3+}=0.07:1$ * without isopropanol

表 3 胶溶剂对溶胶的影响

Table 3 Characteristics of the sols prepared with different concentrations of peptizant acid

Type of acid	H^+/Al^{3+}	Viscosity/ $10^{-3}Pa \cdot s$	$L_{(020)}$	Appearance of sol
HCl	0.03:1	—	—	Appear precipitates
HCl	0.07:1	2.370	2.8	Transparent sol
HCl	0.1:1	2.724	3.2	Transparent sol
HNO ₃	0.07:1	9.533	3.6	Clear sol
H ₂ SO ₄	0.07:1	—	—	Opaque sol
CH ₃ COOH	0.07:1	3.274	3.8	White sol

Hydrolysis temperature: 84°C; $H_2O/Al^{3+}=100:1$; $ROH/Al^{3+}=5:1$; Hydrolysis time: 1h

大于 50°C 的水解温度、(100~150):1 的水铝比、5:1 的醇铝比和 0.07:1 的酸浓度是获得性能稳定的透明 γ -AlOOH 溶胶的合适制备条件. 这种条件下制备的勃姆石溶胶的初始晶粒的大小约为 3nm 左右, 溶胶的胶粒直径约为 100nm.

3.2 溶胶的快速胶凝

在溶胶的快速胶凝过程中, 溶胶的雾化使非孔内的液体挥发了许多^[10], 大大减少了干燥初始阶段和等速阶段液体挥发的负担, 缩短了这两个阶段的周期, 经雾化后, 在基体上形成的几乎就是湿凝胶膜层, 溶胶快速胶凝. 而且溶胶的雾化也破坏了液-汽凹月面, 减小了毛细管张力, 从而减小了导致凝胶龟裂和变形的张应力, 所以采用这种溶胶雾化的快速胶凝法, 胶凝时间可以缩短^[11], 能有效地防止凝胶膜干燥过程中出现膜的龟裂. 而且溶胶雾化后, 勃姆石粒子分散良好, 在基体上成膜时的不均匀聚集现象大大减少, 形成的膜厚薄更均匀.

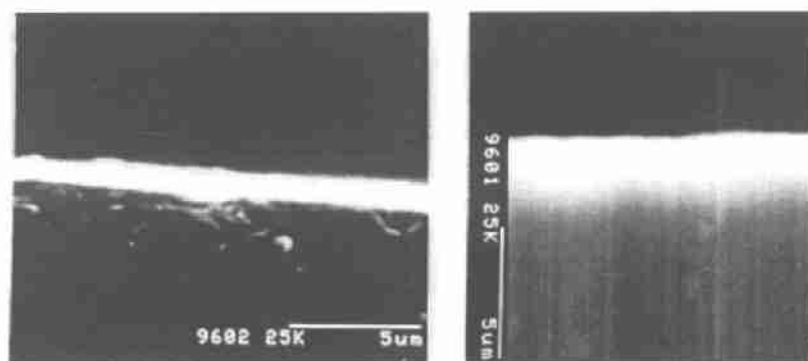


图 3 快速胶凝法制备的勃姆石凝胶膜

Fig. 3 SEM of γ -AlOOH gel membrane prepared by rapid gelation (cross-section)

图 3 是 γ -AlOOH 溶胶雾化后在基体上快速胶凝得到的、不同膜厚的 γ -AlOOH 干凝胶膜截面的扫描电镜照片. 从 SEM 照片可以看出, 用这种方法制备的凝胶膜膜厚均匀.

快速胶凝法制备的勃姆石凝胶膜膜厚与喷雾距离、喷雾时间和所用的溶胶的浓度有关：

$$\delta_M \propto ct/d^2$$

其中 δ_M 代表勃姆石凝胶膜的膜厚， c 代表勃姆石溶胶的浓度， t 代表喷涂时间， d 代表喷涂距离，本实验过程中 $d < 200\text{mm}$. 合适的溶胶浓度为 $0.5\sim 1.4\text{mol AlOOH/L}$ 溶胶. 溶胶的粘度对溶胶的雾化效果有较大的影响，过高粘度的溶胶雾化困难，雾化效果差，合适的溶胶粘度以 $< 25\times 10^{-3}\text{Pa}\cdot\text{s}$ 为佳.

3.3 溶胶胶粒直径对不对称氧化铝膜的影响

当勃姆石溶胶粒子的平均直径与基质膜表面的最可几孔径相当时，喷涂于基质膜表面的溶胶快速胶凝后，能形成无裂纹和针孔的均匀凝胶膜，表 4 列出了氧化铝基质膜表面的最可几孔径和勃姆石溶胶粒子的粒径之间的匹配对成膜的影响：如果基质膜表面最可几孔径远远大于溶胶胶粒的平均直径时，当喷涂时间较短，电镜观察发现，溶胶的胶粒几乎完全渗入了基质膜表面下的孔内，起不到修饰作用，经溶胶修饰后的孔径没有变化，基本保持着基质膜的孔结构，如果延长喷涂时间，发现基质膜表面的溶胶胶凝后与表面壁剥离，如果采用多次重复喷涂 - 干燥过程，形成的凝胶膜与基质膜表面剥离的现象有所改善，但在焙烧后会出现剥离现象. 当基质膜表面的最可几孔径远小于溶胶胶粒的平均直径时，溶胶不能稳定地附着于基质膜上，形成的修饰层不稳定，干燥后的凝胶膜与基质膜剥离. 当基质膜表面最可几孔径稍大于溶胶胶粒的平均直径时，溶胶能在基质膜表面成膜. 当基质膜表面最可几孔径与溶胶胶粒的平均直径相当时，在基质膜表面成膜容易，制成的凝胶膜与基质膜表面结合良好，焙烧后即可获得无缺陷的不对称氧化铝膜，图 4、5 是不对称氧化铝膜表面的透射电镜照片及其截面的扫描电镜照片，如溶胶胶粒平均直径约为 100nm 的勃姆石溶胶，可在基质膜表面最可几孔径为 $0.1\mu\text{m}$ 的基质膜上快速胶凝形成无龟裂、无缺陷的凝胶膜，于 400°C 焙烧后得到膜孔径约为 3nm 的不对称氧化铝膜. 以自制的氧化铝基质管^[12]作载体，溶胶快速胶凝形成的不对称氧化铝膜管的 N_2 的通量在 0.3MPa 时，可达 $60\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}$, CH_4/N_2 的分离系数为 1.3(室温下).

表 4 溶胶胶粒的粒径和基质膜表面孔径对成膜的影响

Table 4 Influence of size of sol colloidal particles and supporter pores

Pore size of supporter/ μm	Mean diameter of the colloidal particles of the sols/nm						
	70	98	108	112	124	154	166
2.6	N	N	N	N	N	N	N
0.22	N	N	Y	Y	Y	Y	Y
0.18	N	Y	Y	Y	Y	Y	Y
0.1	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y
0.05	Y	Y	N	N	N	N	N

Note: N: the crack-free film can not be deposited on the supporter stably

Y: the crack-free film can be deposited on the supporter stably

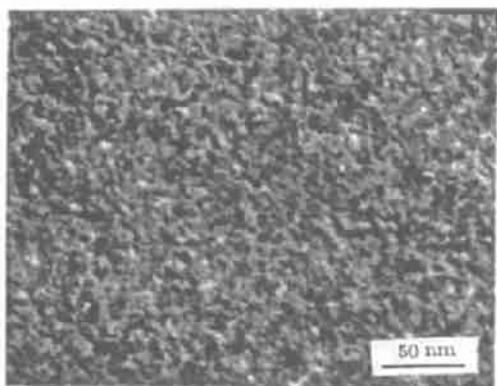


图 4 勃姆石凝胶膜的 TEM

Fig. 4 TEM of boehmite gel membrane



图 5 不对称氧化铝膜截面的 SEM

Fig. 5 SEM of asymmetric alumina membrane (cross-section)

4 结论

1. 以异丙醇铝为原料, 过量的水及醇溶剂存在下, 在 $>50^{\circ}\text{C}$ 的温度下水解可获得稳定的浓度及粘度合适的透明勃姆石溶胶. 适宜的水铝比 $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}^{3+}$ 为 100:1, 醇铝比 $\text{ROH}/\text{Al}^{3+}$ 为 5:1, 酸胶溶剂的浓度 $\text{H}^+/\text{Al}^{3+}$ 为 0.07:1 (摩尔比).

2. 溶胶的快速胶凝法, 大大缩短了凝胶干燥的时间, 采用这种方法能容易地制备膜厚均匀、且无龟裂的氧化铝膜. 适宜的溶胶浓度为 $0.5\sim 1.4\text{mol AlOOH/L}$ 溶胶, 喷雾距离 $<200\text{mm}$, 膜厚与溶胶浓度、喷雾时间成正比, 与喷雾距离的平方成反比.

3. 当勃姆石溶胶的胶体粒子的平均直径与支撑体基质膜表面的最可几孔径相当时, 喷涂于基质膜表面的溶胶快速胶凝后, 能形成无裂纹和针孔的均匀凝胶膜. 以基质膜表面最可几孔径为 $0.1\mu\text{m}$ 的氧化铝基质膜为支撑体, 雾化溶胶胶粒平均直径为 100nm 左右的勃姆石溶胶, 喷涂于基质膜表面, 快速胶凝后于 400°C 焙烧形成的不对称 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 膜孔径约为 3nm .

参 考 文 献

- 1 Hsich H P, et al. *J. Membr. Sci.*, 1988, **39**: 221-241
- 2 Hsich H P, et al. *Polymer J.*, 1991, **23** (5): 407-415
- 3 Burggraaf A J, et al. *Surface and Interface of Ceramic Material*, 1989. 705-724
- 4 Larbot A, Fabre J P, Guizard C, et al. *J. Membr. Sci.*, 1988, **39**: 203-212
- 5 Sumio Sakka, Hiromitsu Kozuka, Tatsuhiko Adachi. *Preparation of porous materials by the sol-gel method*. In: Kozo Ishizaki, Shojiro Okada, Hamasaki, et al, eds. *Porous Materials*. The American Ceramic Society, 1993. 27-40
- 6 Leenaars A F M, Keizer K, Burggraaf A J. *J. Materials Science*, 1984, **19**: 1077-1088
- 7 Leenaars A F M, Burggraaf A J. *J. Colloid and Interface Science*, 1985, **105**: 27-40
- 8 Anderson Marc A, Gieselmann Mary J, Xu Qunyin. *J. Membrane Sci.*, 1988, **39**: 243-258

- 9 Okubo T, Watanabe M, Kusakabe K, *et al.* *J. Materials Sci.*, 1990, **25**: 4822–4827
10 Huang Xiao-rong(黄肖容), Huang Zhongtao. *J. Membrane Science* 1997, **133**: 145–150
11 黄肖容, 黄仲涛. 硅酸盐学报, 1997, **25** (1): 110–114
12 黄肖容, 黄仲涛. 膜科学与技术, 1996, **16** (2): 31–38

Preparation of Asymmetric Alumina Membrane by Sol-Gel Techniques

HUANG Xiao-Rong HUANG Zhong-Tao

(Chemical Engineering Department, South China University of Technology Guangzhou 510641 China)

Abstract

The clear stable sols were obtained above 50°C with about 100:1 suitable $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}^{3+}$ mol ratio, 5:1 ROH/H^+ , 0.07:1 $\text{H}^+/\text{Al}^{3+}$ concentrations of peptizant acid. Crack-free alumina membranes were obtained by rapid gelation processing of sols in shorten gel time. The suitable concentration of the sol was between 0.5~1.4 mol AlOOH/l sol, the suitable spraying distance shorter than 200mm. The pore size of the membrane was influenced by the size of boehmite grain, the pore size of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ prepared by the boehmite sol with 3 nm grain size was about 3nm. Asymmetric alumina membrane was obtained by further modifying alumina supporter by using the clear stable sol. When the mean diameter of the colloidal particles was equivalent to the most pore size of the supporter, the crack-free gel film can be stably deposited on the supporter. With 0.1 μm of the most pore size as the supporter, the $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ membrane of 3nm pore size was obtained by using the spraying sol of 100nm colloidal particles.

Key words asymmetric alumina membrane, sol-gel technique, rapid gelation processing