

文章编号: 1000-324X(2002)06-1277-06

多孔  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  过渡膜的结构与性能研究于云<sup>1</sup>, 何超<sup>1</sup>, 陈新彪<sup>1</sup>, 王振红<sup>1</sup>,  
胡行方<sup>1</sup>, LARBOT André<sup>2</sup>

(1. 中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050; 2. Institut Européennes Membranes, Campus CNRS 1919, Route de Mende, Mende-34293 Montpellier Cedex 5, France)

**摘要:** 采用溶胶-凝胶技术, 在多孔  $\text{Al}_2\text{O}_3$  载体上制备了一层适合于涂覆分离膜的  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  多孔过渡膜. 通过 XRD 与 DTA-TG 等测试手段研究了  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  凝胶膜在热处理过程中的物理化学变化; 通过 TEM、SEM 分析与泡点法研究了多孔膜的微观结构. 实验结果表明: 实验中制备的  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜具有择优取向的特点;  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  过渡膜的最可几孔径为  $0.38\mu\text{m}$  左右, 厚度为  $4\mu\text{m}$ . 薄膜的渗透性能测试结果表明, 材料对  $\text{H}_2$  与  $\text{N}_2$  气的最大分离系数  $\alpha=3.30$ .

**关键词:** 溶胶-凝胶工艺;  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  过渡膜; 微观结构; 性能

**中图分类号:** O 484 **文献标识码:** A

## 1 引言

无机分离膜因具有良好的热稳定性、化学稳定性以及窄的孔径分布等特性, 广泛应用于环境保护、化学工业和水处理等重要领域.

制备无机分离膜的方法有很多. 其中溶胶-凝胶法是目前最常用的制备方法之一, 因为用该法制得的分离膜孔径小、孔径分布窄, 而且不管是单组分还是多组分氧化物体系, 用该法都可得到均匀的薄膜, 并能根据需要设计材料的组分或得到不同的结构.

用溶胶-凝胶法制备无机分离膜时, 一般将膜层涂覆在坚固的多孔载体上. 选择多孔载体时, 除了要求载体与薄膜的膨胀系数基本相匹配外, 还要求载体的孔径与溶胶颗粒的大小相适应, 两者相差约为一个数量级. 此外, 薄膜与载体之间还应具有良好的结合力.

为了满足上述要求, 通常在具有较大孔径的多孔载体表面制备一层孔径较小的过渡膜, 以在很大程度上缩小分离膜与载体之间热膨胀系数的差异. 过渡膜不仅防止在分离层制备过程中溶胶粒子渗入到载体造成的大孔堵塞与薄膜的不均匀, 而且还有利于分离层与基体之间更好的结合.

本文采用溶胶-凝胶法, 以异丙醇铝为原料, 在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  多孔载体上制备一种可用于涂覆分离膜的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  过渡膜, 并对制备的薄膜在热处理过程中的物理化学变化及其结构与性能进行了分析.

收稿日期: 2001-10-15, 收到修改稿日期: 2002-01-22

基金项目: 中法先进研究合作计划 (PRA MX00 - 04)

作者简介: 于云 (1967-), 女, 博士, 副研

## 2 实验过程

### 2.1 原料

实验选用异丙醇铝作为前驱体, 盐酸作为溶液 pH 值调节剂. 所用载体为  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  多孔管, 其最可几孔径约为  $0.9\mu\text{m}$ .

### 2.2 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 过渡膜的制备

首先将  $\text{Al}_2\text{O}_3$  多孔管在热稀碱溶液中浸泡 15min 后用去离子水冲洗; 再放入同摩尔浓度的稀酸溶液中浸泡 15min, 取出后用去离子水反复冲洗; 最后放入无水乙醇中超声清洗, 烘干.

将定量去离子水用水浴预热到  $70^\circ\text{C}$ , 然后分批加入一定量的异丙醇铝 (水与异丙醇铝的摩尔比为 100:1), 在回流装置中充分搅拌 7h 后, 加入适当比例的盐酸, 调节溶液的 pH 值为 4~5, 再继续搅拌 5h, 直至溶液中的异丙醇铝充分胶溶, 最后得到一种乳白色的勃姆石 ( $\gamma\text{-AlOOH}$ ) 溶胶. 打开容器口, 加热溶胶至沸腾, 以使溶胶充分脱醇, 从而得到稳定的勃姆石溶胶. 在上述溶胶中再加入一定量的浓度为 4% 的 PVA 溶液以调节溶胶粘度.

将清洗好的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  多孔载体在上述的溶胶中浸渍 8min, 以  $30\text{mm/min}$  的速度提拉出来; 在一定湿度的环境中干燥 24h, 得到有支撑体的勃姆石干凝胶膜; 通过热处理干凝胶膜得到  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  过渡膜. 重复该过程多次即可得到所需孔径大小的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  多孔膜.

## 3 薄膜的表征

### 3.1 凝胶膜热处理过程中的物理化学变化

采用 X 射线衍射 (XRD) 和差热 - 热重 (DTA - TG) 分析研究凝胶膜热处理过程中的物理化学变化. XRD 分析仪是 D/max-rB 型 X 射线衍射仪, 测试条件为:  $\text{CuK}\alpha$  辐射, 扫描速度  $4^\circ/\text{min}$ . DTA - TG 分析仪为 Netzsch STA 429 热分析仪, 采用空气气氛, 升温速率为  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

### 3.2 膜的微观结构

通过扫描电子显微镜 (日本岛津公司制造的 Shimadzu EPMA-8705 QH II 型电子探针仪) 和透射电镜 (日本 JEOL 公司制造的 JEM-200CX 型顶插式高分辨透射电子显微镜, 晶格分辨率为  $1.4\text{\AA}$ ) 分析膜的微观结构.

用泡点法测定膜材料的孔径分布. 泡点法的测试仪器由实验室自建<sup>[1]</sup>, 并采用 GB1967-80 标准对样品的平均孔径进行测试. 泡点法的基本原理是依据 Laplace 方程进行计算求得平均孔径.

### 3.3 膜的渗透性能

通过对不同压力下通过膜材料的单组分的  $\text{H}_2$ 、 $\text{N}_2$  的流量变化来表征制备的分离膜的渗透性能, 所用设备为自行搭建的可同时进行孔径分布测试的渗透装置<sup>[1]</sup>.

## 4 结果和讨论

### 4.1 勃姆石膜的 XRD 分析

图 1 为勃姆石凝胶膜在不同温度热处理后的 XRD 谱. 由图可以看出, 当热处理温度低

于  $350^\circ\text{C}$  时, 勃姆石膜以  $\gamma$ - $\text{AlOOH}$  结构存在. 而且勃姆石膜的最强衍射峰出现在 (020) 晶面上, 表明这种结构呈现择优取向. 当热处理温度升高到  $550^\circ\text{C}$  时, 勃姆石 (020) 晶面的衍射峰完全消失而出现了  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (440) 晶面的衍射峰, 且其强度随温度升高而增强, 这表明随着热处理温度的升高, 体系中的  $\gamma$ - $\text{AlOOH}$  相最终将转变为  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  相.

将勃姆石干凝胶在  $750^\circ\text{C}$  热处理 1h 后, 研成细粉并进行 XRD 分析, 其结果显示  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  出现了 (440), (400) 和 (311) 三个晶面的衍射峰<sup>[2]</sup>. 结合图 1 实验结果可以说明本实验制备的  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜具有择优取向的特点.

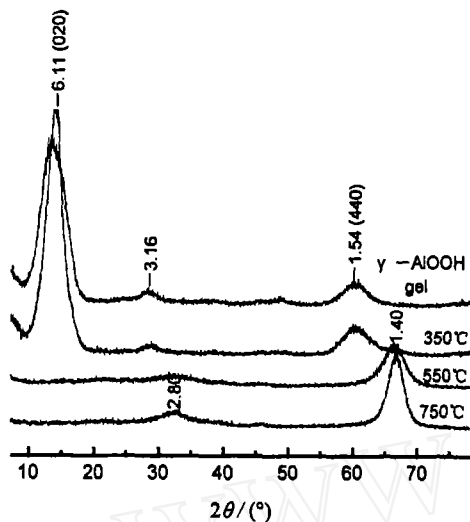


图 1 勃姆石凝胶膜不同温度热处理后的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of boehmite gel membrane at different temperatures

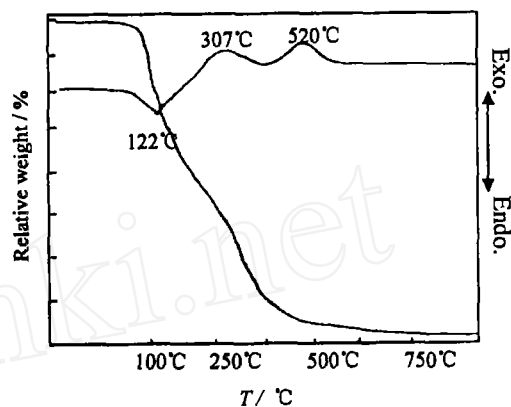


图 2 勃姆石干凝胶的差热 - 热重曲线

Fig. 2 DTA-TG curve of dry boehmite gel

#### 4.2 勃姆石凝胶的 DTA-TG 分析

用溶胶 - 凝胶法制备材料时, 湿凝胶需要经过干燥和热处理才能得到所需结构的材料. 其中, 热处理制度极为重要, 直接影响材料的最终结构和性能. DTA-TG 分析可为制订合理热处理制度提供基本依据.

图 2 为勃姆石干凝胶的 DTA-TG 曲线, 测量的温度范围为室温  $\sim 900^\circ\text{C}$ .  $122^\circ\text{C}$  附近的吸热峰源于凝胶中吸附水的脱除, 并伴有 10% 左右的失重. 在  $260\sim 385^\circ\text{C}$  的温度区域内有一个较大的放热峰, 对应的质量损失约为 18%, 这是由于在制备过渡膜时使用了 PVA 等有机造孔剂, 因此该峰缘于这部分的有机物热解及体系中结构水的脱除. 由此可见, 为避免有机添加剂在热处理过程中因升温速率过快而碳化, 应在  $260\sim 385^\circ\text{C}$  的区域内对膜进行适当保温, 以保证有机物完全排除.

随着温度的进一步提高, 在  $470\sim 580^\circ\text{C}$  的温度范围内也有一个放热峰, 该峰对应的失重约为 10%. 根据 XRD 分析可知, 在  $550^\circ\text{C}$  时  $\gamma$ - $\text{AlOOH}$  凝胶膜已完全转变为  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜, 这个相变正是该放热峰产生的原因. 由于晶相转变是一个渐变的过程, 故上述放热峰的温度范围较宽. 实验发现, 当温度继续升高至  $850^\circ\text{C}$ , 体系中未出现吸热峰和放热峰, 热重曲线也趋于平缓. Uhlhorn 等的研究<sup>[3]</sup>表明, 此时薄膜的孔径和孔隙率大小达到分离所要求

的最佳值. 如果继续升高温度,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  膜由于烧结而致密化, 以致于影响膜的分离性能, 因此本研究在对  $\gamma\text{-AlOOH}$  凝胶膜进行热处理时的最高温度取为  $850^\circ\text{C}$ .

#### 4.3 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 过渡膜的显微结构与孔径分布

图 3 为涂覆在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  多孔载体上的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  凝胶膜经  $850^\circ\text{C}$  热处理后的 TEM 分析结果. 由选定区域的衍射环可见薄膜呈现出多晶衍射的特点. 根据  $L\lambda=Rd$  (本章实验中的相机常数为 19.75) 计算出图中各衍射环所对应的晶面间距, 结果如表 1 所示.

由表 1 可以看出,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  膜选定区域的衍射环对应的晶面分别是 (311)、(400) 和 (440), 而 (440) 晶面对应的衍射环较强, 这与 XRD 分析结果相吻合. 也就是说, 采用溶胶-凝胶法在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  多孔载体上制备  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  薄膜时, 薄膜择优取向生长.

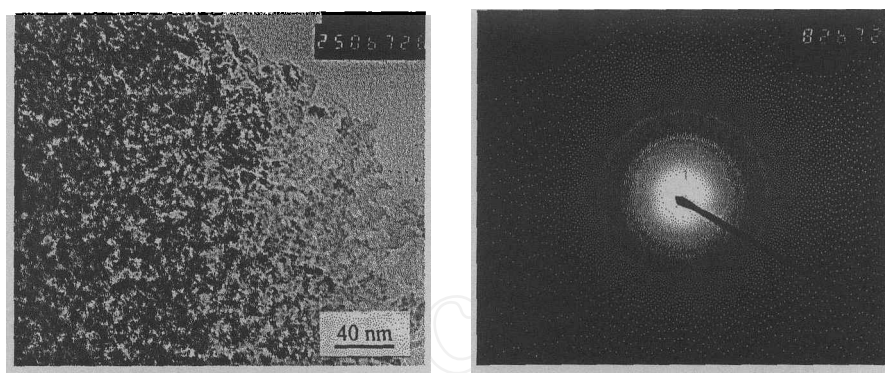


图 3  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  过渡膜  $850^\circ\text{C}$  热处理后的 TEM 照片

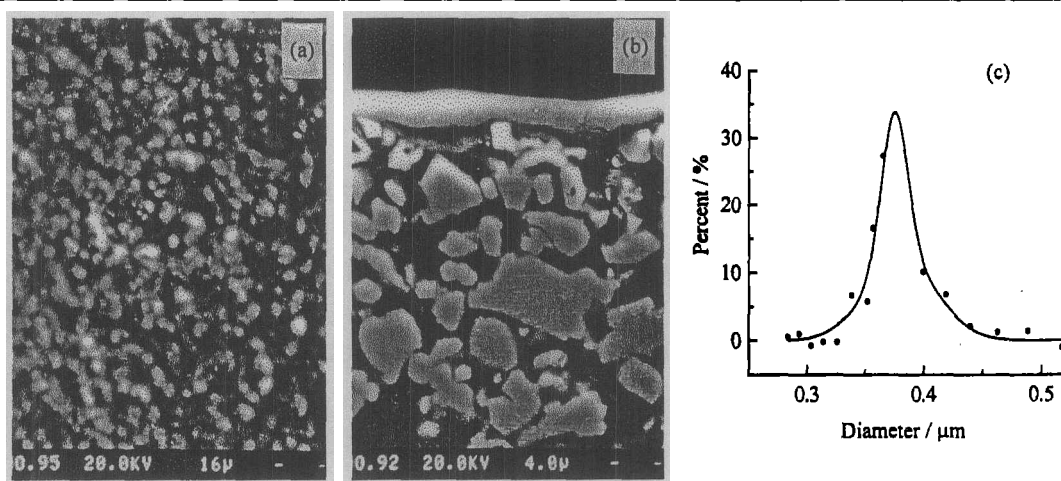
Fig. 3 TEM photograph of  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  mediate layer annealed at  $850^\circ\text{C}$

表 1 选定区域的多晶衍射环对应的晶面指数

Table 1 Corresponding indexing of the polycrystal diffraction loop

Number	Radii/mm	Face distance/ $\text{\AA}$	Face index, $hkl$
1	8.3	2.38	311
2	10	1.98	400
3	14.1	1.40	440

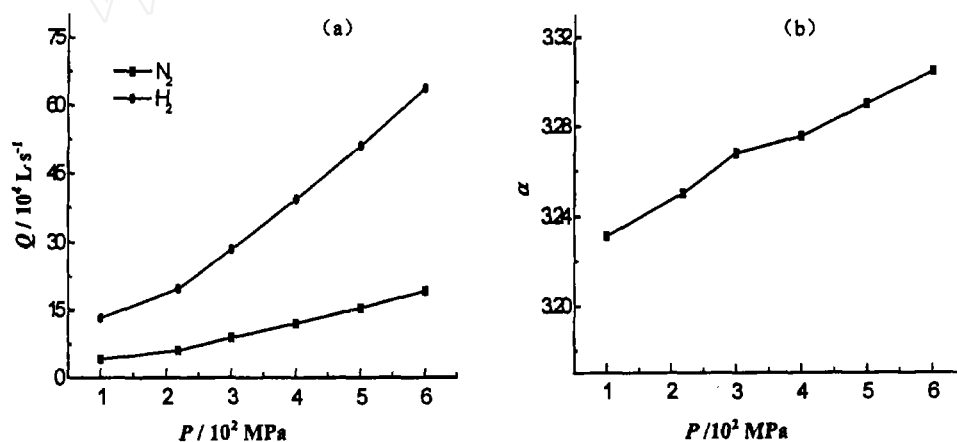
图 4 为制备的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  过渡膜的显微结构照片孔径分布曲线. 由图 4(b) 中膜的断面形貌可知, 所制备的薄膜厚度约为  $4\mu\text{m}$ , 溶胶粒子没有大量渗漏到基体中. 4(a) 表面形貌分析表明  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  过渡膜均匀地涂覆在多孔氧化铝基体上, 薄膜完整无开裂. 这是由于在过渡膜的制备过程中采用了多次涂膜-干燥-热处理的循环工艺, 并注意控制了干燥过程的湿度; 另一方面是由于薄膜与基体之间为相同的材质, 它们具有相同的热膨胀系数, 因此在烧制时不会引起开裂及薄膜与基体之间的脱落. 这为后序分离膜的制备提供了极好的基础. 材料的孔径分布是用泡点法测定的, 它反映的是整体材料的孔径大小, 即是基体与所涂膜孔径的综合平均值. 实验结果表明: 涂膜后, 材料的孔径由原来基体的  $0.90\mu\text{m}$  缩小到  $0.38\mu\text{m}$  左右, 因此多次涂覆能改变支撑体的孔径分布, 有利于后序分离膜的涂覆.

图 4  $\text{Al}_2\text{O}_3$  过渡膜的扫描电镜照片与孔径分布Fig. 4 SEM photographs and pore size distribution of the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  membrane

(a) Surface; (b) Section; (c) Diameter

#### 4.4 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 过渡膜的渗透性能

图 5 为  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$  通过  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  过渡膜时所测量的渗透速率 ( $Q$ ) 与计算的分离系数 ( $\alpha$ ) 随施加压力的变化关系. 从图中可以发现, 当压力为 0.01 MPa 时,  $\text{H}_2$  的渗透速率为  $1.32 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $\text{N}_2$  的渗透速率为  $0.41 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$ , 此时两者的分离系数  $\alpha = 3.23$ ; 随着压力的升高, 当压力为 0.06 MPa 时,  $\text{H}_2$  的渗透速率为  $6.3 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $\text{N}_2$  的渗透速率为  $1.92 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $\alpha = 3.30$ .

图 5  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$  气的渗透速率与分离系数随压力的变化Fig. 5 Curve of  $\alpha$  and permeability for  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$  vs pressure variation(a) Penetrating velocity,  $Q$ ; (b) Separation coefficient,  $\alpha$ 

根据扩散机理, 当均一多孔介质的平均孔直径  $> 1.5 \text{ nm}$  时, Knudsen 扩散与 Poiseuille 流动同时发生<sup>[4]</sup>. 事实上, 在实验过程中所做的膜透过性能的测试是以包括基体在内的整体复合膜材料的结果. 当测试过渡层的透过性能时, 由于基体中气体的扩散方式主要以 Poiseuille 流动为主, 而复合膜材料的孔径集中分布在  $0.38 \mu\text{m}$  左右, 远远大于 Knudsen 扩散的最小直

径 1.5nm, 所以过渡膜本身的气体扩散就应该是两种扩散方式的组合.

## 5 结论

实验以异丙醇铝为前驱体, 在多孔  $\text{Al}_2\text{O}_3$  载体上制备了厚度约为  $4\mu\text{m}$  的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  过渡膜; 多孔  $\text{Al}_2\text{O}_3$  载体上制备的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  过渡膜具有择优取向的特点. 膜表面平整、无开裂, 与基体之间有较好的结合. 涂膜后材料的最可几孔径由原来的  $0.90\mu\text{m}$  减小到  $0.38\mu\text{m}$  左右, 没出现溶胶粒子渗入到载体内部而堵塞载体孔隙的现象, 对  $\text{H}_2$  与  $\text{N}_2$  气的最大分离系数  $\alpha=3.30$ .  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  过渡膜的涂覆为后序分离膜的制备提供了关键的材料储备.

## 参考文献

- [1] 丁祥金, 张继周, 宝志琴, 等. 膜科学与技术, 2000, 20 (1): 17-21.
- [2] 于 云. 博士学位论文. 上海: 中科院上海硅酸盐研究所, 2000.
- [3] Uhlhorn. F. J. R, Huis In't Veld. M. H. B. J, Keizer. K. Burggraaf. A. J. *J. Mater. Sci.*, 1992, 27: 527-537.
- [4] 黄仲涛, 曾昭槐, 钟邦克. 无机膜技术及其应用. 北京: 中国石化出版社, 1999.

## Structure and Performance of Porous $\gamma$ -alumina Transition Layers

YU Yun<sup>1</sup>, HE Chao<sup>1</sup>, CHEN Xin-Biao<sup>1</sup>, WANG Zhen-Hong<sup>1</sup>, HU Xing-Fang<sup>1</sup>, LARBOT André<sup>2</sup>

(1. Research and Development Center of Special Inorganic Materials of Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. Institut Européennes Membranes, Campus CNRS 1919, Route de Mende-34293 Montpellier Cedex 5, France)

**Abstract:** Porous  $\gamma$ -alumina transition membranes with a most probable pore size of  $0.38\mu\text{m}$  and thickness of  $4\mu\text{m}$  were successfully synthesized via sol-gel route on the porous alumina substrates with pore size of  $0.9\mu\text{m}$ . The physical chemistry transformation and microstructure of the as-prepared membranes were systematically characterized by using DTA-TG, FTIR, XRD and SEM. The results indicate that the transition membranes fabricated in the work are smooth without any crack. Also, As-prepared membrane has the characteristic of preferred orientation. The separation coefficient for  $\text{H}_2\text{-N}_2$  is about 3.30.

**Key words** sol-gel method;  $\gamma$ -alumina transition membrane; microstructure; performance