

莫来石膜的制备和结构研究*

黄永前 郑昌琼 谢长清

(四川联合大学无机材料系 成都 610065)

摘 要

本文以正三酸乙酯 (TEOS) 和硝酸铝为原料, 用溶胶 - 凝胶法制备了支撑和无支撑的莫来石膜. 用 DTA-TG、XRD、SEM 和 BET 等分析手段对莫来石膜的结构、形貌及孔径进行了表征, 结果表明, 非晶态凝胶膜在 1050°C 热处理后转变为莫来石膜, 无支撑莫来石膜可几孔径为 3.71nm.

关 键 词 溶胶 - 凝胶法, 莫来石膜, 结构, 制备

分 类 号 O 484

1 引言

在膜分离技术领域, 无机膜与有机膜相比, 起步晚, 技术还不成熟. 随着近年来各类高新技术对膜分离材料提出的苛刻要求, 无机膜以其机械强度高、热稳定性好、耐化学侵蚀和耐微生物侵蚀性能好等特性, 越来越受到人们的重视^[1,2]. 莫来石陶瓷具有优良的稳定性和化学稳定性, 是一种性能优异的陶瓷材料. 迄今为止, 有关制备莫来石膜的研究很少.

本文的工作是以正硅酸乙酯 (TEOS) 和无机铝盐为原料, 用溶胶 - 凝胶技术制备莫来石膜, 并对莫来石膜在烧结过程中的物理化学变化、莫来石膜的结构、孔径分布等进行了分析研究.

2 实验过程

2.1 样品制备

按 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2=3/2$ 的比例 (摩尔比) 配制莫来石前驱体溶液. 首先, 将化学纯的硝酸铝 $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 溶解于乙醇中, 然后按比例加入化学纯的 TEOS, 充分搅拌混合后, 在搅拌状态下加入一定量的盐酸作为催化剂, 于 70°C 水浴 6h 获得淡黄色透明稳定溶胶. 溶胶中加入一定量的成膜助剂, 搅拌均匀后, 以多孔 Al_2O_3 陶瓷 (平均孔径 0.4 μm) 作为支撑体用浸渍法制备支撑溶胶膜, 自然干燥后, 在管式电炉中以 0.5°C/min 的速率升温到 450°C, 以 2°C/min 的速率从 450°C 升温至 1050°C, 在 1050°C 恒温 8h 后, 自然冷却至室温即得支撑膜. 将溶胶滴在玻璃片上流延成型, 自然干燥后取下的凝胶膜, 一部分按支撑膜相同的烧成曲线制备无支撑莫来石膜, 一部分研磨成凝胶粉供 DTA-TG 分析和制备 XRD 样品.

2.2 测试方法

用日本生产的 Rigaku 标准型微量热分析仪对干凝胶粉末进行差热分析 (DTA) 和热重分析 (TG), 测定范围室温到 1350°C, 升温速率 15°C/min; 干凝胶粉末经不同温度处理后用日

* 1997-11-17 收到初稿, 1998-01-04 收到修改稿

四川联合大学青年科学基金资助项目

本生产的 Rigaku D/max-III A 型 X 射线衍射仪 (XRD) 进行晶相分析, 实验条件: Cu 靶, 管压 35kV, 管流 20mA; 用美国生产的 AMRAY 1845 FE 型扫描电子显微镜 (SEM) 对支撑莫来石膜和多孔 Al_2O_3 支撑体的表面形貌进行观测; 用 BET 气相吸附仪测定无支撑莫来石膜的比表面积和孔径分布。

3 结果与讨论

3.1 凝胶热处理温度与物相组成

对干凝胶粉进行了 DTA-TG 分析 (图 1)。从 TG 曲线可以看到, 在升温过程中, 干凝胶粉的失重分为三个阶段, 这三个阶段的失重分别与 DTA 曲线上位于 85、153、282°C 的三个吸热峰相对应。DTA 曲线上位于 85°C 的吸热峰是由于本实验中使用乙醇为溶剂, 用量较多, 有一部分吸附在干凝胶粉的孔隙中, 随着干凝胶粉受热升温至高于乙醇沸点 (78.4°C) 后解吸逸出形成的, 其对应失重约为 7.75%; 位于 153°C 的吸热峰主要是由于凝胶粉末中的吸附水逸出造成的, 对应的失重约为 52.13%; 位于 282°C 的吸热峰结束于 323°C, 主要是由于干凝胶粉中结构水和残留 NO_3^- 离子分解逸出 NO_2 造成的, 对应失重约为 9.15%, TG 曲线从 323~450°C 的失重约 3.53%, 这是由于干凝胶在 323°C 以后, 仍有少量结构水存在, 对应 DTA 曲线没有显现吸热峰; 450°C 以后 TG 曲线的失重很小, 约 0.71%。此外, DTA 曲线在 987°C 有一较小的平滑放热峰, 经 X 射线衍射分析证实, 该放热峰应为非晶态凝胶开始析出莫来石晶体所致。

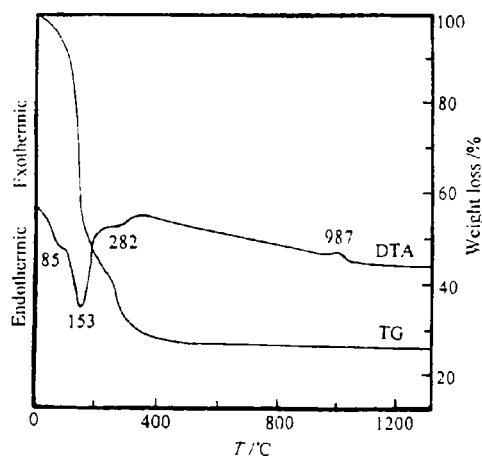


图 1 干凝胶的 DTA-TG 曲线
Fig. 1 DTA-TG curves of the xerogel

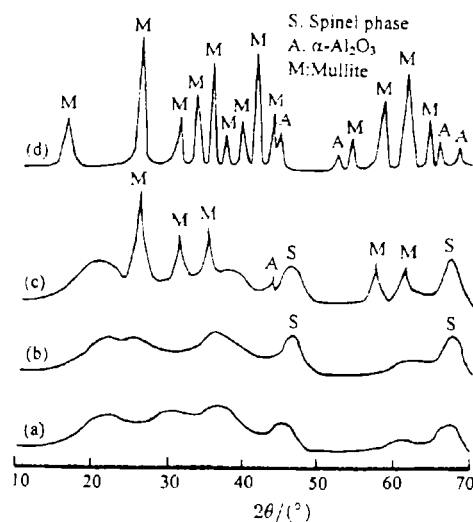


图 2 不同温度下热处理干凝胶的 XRD 谱
Fig. 2 XRD patterns of the xerogel calcined at (a) 950°C/1h, (b) 1050°C/0.5h, (c) 1050°C/2h, (d) 1200°C/1h

干凝胶粉经 950、1050、1200°C 热处理后的样品进行了 XRD 分析 (图 2)。干凝胶粉经 950°C 处理 1h 后, 其 XRD 谱呈弥散的馒头峰, 这说明在 950°C 以前, 干凝胶呈非晶态结构; 干凝胶粉经 1050°C 处理 0.5h 后, 其 XRD 谱仍呈弥散馒头峰, 但与图 2(a) 相比有所不同, 出现了很接近 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 衍射峰的晶态富铝尖晶石衍射峰, 这些衍射峰符合文献 [3] 中的

衍射数据;干凝胶粉在 1050°C 处理 2h 后的 XRD 谱表明,在 $2\theta=25.2$ 、 30.8 、 35 、 57.6 和 60.5° 处均出现了较强的莫来石晶相衍射峰,同时也出现了 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的衍射峰;干凝胶粉在 1200°C 处理 1h 后的 XRD 谱表明已生成晶形完整的莫来石相,莫来石衍射峰强而尖锐,此外 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的衍射峰略有增强。

共沉淀法和溶胶-凝胶法制备的莫来石前驱体合成莫来石的反应温度与前驱体的化学均匀性密切相关。莫来石前驱体的化学均匀程度达到原子水平(单相状态)时,莫来石前驱体约在 980°C 通过放热反应直接生成莫来石相^[4];莫来石前驱体的化学均匀程度达到纳米(约 1~100nm)范围内时,前驱体一般在 980°C 发生放热反应,生成富铝尖晶石过渡相,约在 1200°C 发生第二个放热反应,富铝尖晶石相转变为莫来石相^[5,6]。TEOS 和硝酸铝混合溶液不加任何催化剂时,其溶胶-凝胶过程需要 1~2 周方能完成,为慢速溶胶-凝胶过程;该慢速溶胶-凝胶过程制备的莫来石前驱体凝胶的化学均匀性可以达到原子水平,约在 980°C 直接生成莫来石相^[7,8];而在碱催化条件下的溶胶-凝胶过程很快,为快速-凝胶过程,该过程由于产生不均质成核,约在 980°C 形成富铝尖晶石相,约在 1200°C 富铝尖晶石相转变为莫来石相^[9,10]。本实验以盐酸为催化剂,用快速的溶胶-凝胶过程所制备的莫来石前驱体凝胶的 DTA 分析表明,只在 987°C 有一放热峰,结合 XRD 分析的结果,可以认为莫来石前驱体凝胶在 987°C 的放热峰是由晶态富铝尖晶石相的析出和富铝尖晶石相向莫来石相转化两个过程共同作用的结果,这说明盐酸催化的快速溶胶-凝胶过程所制备的凝胶,其化学均匀性优于碱催化的快速溶胶-凝胶过程所制备的凝胶。

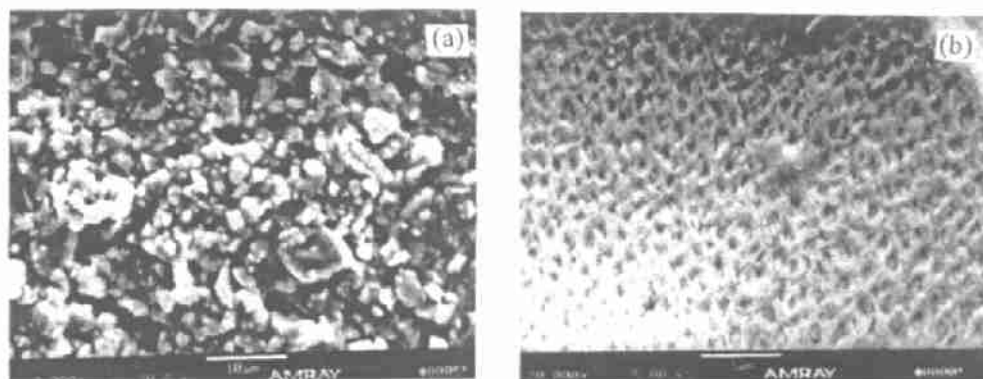


图 3 Al_2O_3 支撑体和支撑莫来石膜的 SEM 照片

Fig. 3 SEM photographs of the Al_2O_3 support and a supported mullite membrane

(a) support; (b) supported membrane

3.2 莫来石膜的结构

平均孔径为 $0.4\mu\text{m}$ 的多孔 Al_2O_3 支撑体表面存在许多 $1\sim4\mu\text{m}$ 的孔洞(图 3(a));在该支撑体上经过多次涂膜-烧成循环可以制得表面结构均匀的支撑莫来石(图 3(b)).从图 3(b)上可以看到支撑莫来石膜结构均匀,表面呈蜂窝状,没有明显的莫来石针状晶体存在,这说明莫来石晶粒很细小;表面蜂窝状结构可以认为是溶胶凝胶化过程中由支撑体孔产生的毛细管吸力造成的。

用 BET 法测定了无支撑莫来石膜的比表面积和孔径分布(图 4),结果表明其最可几孔径为 3.71nm ,比表面积为 $92.04\text{m}^2/\text{g}$ 。由于氮气吸附法很难表征孔径 $<2\text{nm}$ 的孔,因此,无支撑莫来石膜的实际比表面积应 $>92.04\text{m}^2/\text{g}$ 。

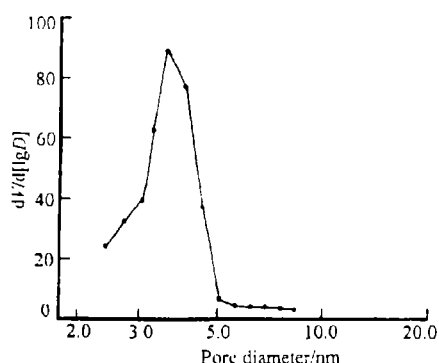


图 4 无支撑莫来石膜的孔径分布 (脱附部分)
Fig. 4 Pore size distribution of an unsupported mullite membrane (desorption branch)

4 结论

1. TEOS 和硝酸铝混合溶液用盐酸等酸性催化剂催化所制备的前驱体凝胶, 其化学均匀性优于以碱性催化剂催化制得的前驱体凝胶。

2. 本实验所制备的莫来石前驱体凝胶约在 987°C 形成不稳定的晶态富铝尖晶石过渡相, 该过渡相在形成的同时向莫来石相转化。

3. 经 1050°C 烧成制备出支撑和无支撑莫来石膜; 支撑莫来石膜结构均匀, 表面呈蜂窝状, 莫来石晶粒很细小; 无支撑莫来石膜的比表面 $>92.04 \text{ m}^2/\text{g}$, 最可几孔径为 3.71 nm。

参 考 文 献

- 1 Goldsmith R L. *J. Membr. Sci.*, 1988, **39**: 195-201
- 2 Chan K K, Brownstein A M. *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, 1991, **70** (4): 703-707
- 3 Chakraborty A K. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1979, **62** (3-4): 120-124
- 4 Pask J A, Tomsia A P. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1991, **74** (10): 2367-2373
- 5 Wei W C, Halloran J W. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1988, **71** (3): 166-172
- 6 Huling J C, Messing G L. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1989, **72** (9): 1725-1729
- 7 Pask J A, Zhang X W, Tomsia A P, et al. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1987, **70** (10): 704-707
- 8 Okada K, Otsuka N. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1986, **69** (9): 652-656
- 9 Yoldas B S. *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, 1980, **59** (4): 479-483
- 10 Huling J C, Messing G L. *J. Non-cryst. solids*, 1992, **147-148**: 213-221

Study on the Preparation and Structure of Mullite Membrane

HUANG Yong-Qian ZHENG Chang-Qiong XIE Chang-Qing

(Department of Inorganic Materials, Sichuan Union University Chengdu 610065 China)

Abstract

Supported and unsupported mullite membranes were prepared by sol-gel process from both tetraethoxysilane (TEOS) and aluminium nitrate precursors. Structure, appearance and pore size of the mullite membrane were characterized by DAT-TG, XRD, SEM and BET. The results showed non-crystal xerogel membrane transformed into the mullite membrane after heat treatment at 1050°C. The most concentrative pore diameter of unsupported mullite membrane was about 3.71 nm.

Key words sol-gel process, mullite membrane, structure, preparation