

文章编号: CN31-1363(1999)06-0866-07

溶胶 - 凝胶法制备无机复合膜催化材料

盛 梅, 朱毅青, 吴泽彪, 林西平, 栗洪道
(江苏石油化工学院化工系 江苏常州 213016)

摘 要: 以正硅酸乙酯 (TEOS)、硝酸铁和钼酸铵为原料, 用溶胶 - 凝胶法制备了 Fe-Si-O 和 Mo-O 溶胶, 通过浸渍-提拉法, 分别制得了 Fe-Si-O 薄膜 (以载玻片为基板) 和 Mo-Fe-Si-O 薄膜 (以多孔 α - Al_2O_3 为基质材料)。考察了制备工艺条件对 Fe-Si-O 成膜的影响, 采用 DTA、XRD 和 SEM 等技术研究了热处理条件对 Mo-Fe-Si-O 薄膜结构的影响。结果表明: 溶胶粘度、衬底材质、浸渍时间、提拉速度等是影响 Fe-Si-O 成膜的主要因素; 溶胶 - 凝胶法制备的 Mo-Fe-Si-O/ α - Al_2O_3 无机复合膜热处理温度达到 650°C 以上, 即能形成比较明显的结晶相, 薄膜经高温焙烧 (700°C) - 冷却反复 5 次, 膜表面没有出现剥离和开裂现象。

关键词: 溶胶 - 凝胶, Fe-Si-O 溶胶, Mo-O 溶胶, Mo-Fe-Si-O 薄膜

中图分类号: O 484 **文献标识码:** A

1 引言

自 70 年代初 H Dislich 首先通过溶胶 - 凝胶工艺制备出多元氧化物固体以来^[1], 溶胶 - 凝胶工艺已被越来越广泛地应用到材料科学的各个领域。用溶胶 - 凝胶工艺合成薄膜材料更具优越性, 因为它能够从分子水平设计和控制材料, 容易获得均匀的成膜面积大的多组分氧化物薄膜; 热处理温度低; 工艺简单, 不需大型昂贵设备, 生产效率高^[2]。现在, 已有许多关于用溶胶 - 凝胶工艺制备不同用途的薄膜材料的报道。将该工艺用于膜催化技术中催化膜的制备, 也是很有研究价值的^[3,4]。本研究通过溶胶 - 凝胶工艺制备了可用于甲苯气相膜催化氧化制苯甲醛反应的催化膜 (钼基多组分氧化物体系), 以期能为溶胶 - 凝胶法制备无机复合膜催化材料新技术的开发应用打下基础。

在正硅酸乙酯 (TEOS) 水解聚合过程中加入硝酸铁溶液, 采用溶胶 - 凝胶工艺制备了 Fe-Si-O 溶胶, 考察了溶胶性质如: 浓度、粘度、水解度 $R(\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ 摩尔比)、衬底材质、浸渍时间和提拉速度等对成膜的影响; 其次采用双循环浸渍 - 提拉法制备了 Fe-Mo-Si-O 无机复合膜, 并通过 DTA、XRD 和 SEM 等测试手段, 研究了热处理条件对薄膜结构的影响。

2 实验

2.1 载体的预处理

将载玻片、 α - Al_2O_3 载体在稀硝酸中浸泡过夜, 用蒸馏水冲洗至中性后, 在超声波池中

收稿日期: 1999-01-04, 收到修改稿日期: 1999-02-01

基金项目: 中国石油化工集团公司资助项目 (X595004)

作者简介: 盛 梅: 女, 1964 年生, 硕士, 讲师

分别用丙酮、乙醇清洗 15min, 烘干后置干燥器中保存待用。

2.2 Fe-Si-O 溶胶 (以下简称 A 溶胶) 的制备

在磁力恒温搅拌器的剧烈搅拌下, 缓慢地将水和稀硝酸的混合液滴加到 TEOS(正硅酸乙酯) 和无水乙醇的混合液中, 搅拌 1h 后, 缓慢滴加入硝酸铁溶液, 搅拌均匀, 再加入一定量的无水乙醇和适量增粘剂调节溶液的浓度和粘度, 一定温度下密封放置, 即可得到所需浓度和粘度、均匀、透明的 Fe-Si-O 溶胶

2.3 Mo-O 溶胶 (以下简称 B 溶胶) 的制备

将固体钼酸铵溶于 pH=8 的柠檬酸铵溶液中, 80°C 下搅拌, 加入一定量的增粘剂调节溶液的粘度, 得到无色、均匀、透明的钼溶胶。

2.4 Mo-Fe-Si-O 薄膜的制备

Mo-Fe-Si-O/ α -Al₂O₃ 无机复合膜采用双循环浸渍 - 提拉法制备, 过程如图 1 所示。首先将 α -Al₂O₃ 在 B 溶胶中浸渍 10s 后, 以 0.267mm/s 的速度匀速向上提拉, 于一定温度、一定湿度的环境中放置 2h, 50°C 烘箱中烘 3h; 再将上述载体在 A 溶胶中浸渍、提拉、放置、烘干等 (条件同上)。重复二次后, 在马弗炉中以 5°C/min 的升温速度升温至 500°C, 保温 0.5h, 自然降至室温。如此反复, 经多次涂膜 - 干燥循环过程, 再一次烧成, 然后经多次烧成循环, 即可在 α -Al₂O₃ 载体上得到一定厚度的 Mo-Fe-Si-O 薄膜。

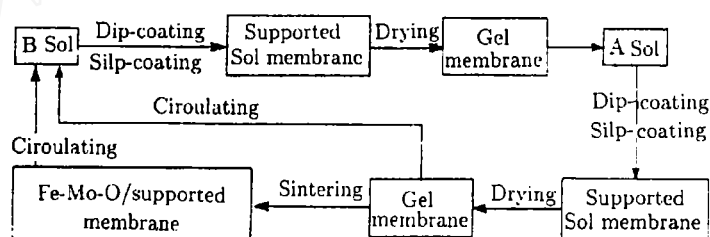


图 1 Mo-Fe-Si-O/ α -Al₂O₃ 薄膜制备工艺

Fig. 1 Preparation process of Mo-Fe-Si-O/ α -Al₂O₃ thin membrane

2.5 测试和分析

采用 X 射线衍射仪 (XRD) 分析膜的结构, 所用仪器为日本 Rigaku2078 型, Cu 靶, Ni 滤光片, 管电压 40kV, 管电流 40mA, 扫描范围为 $2\theta=10^\circ \sim 75^\circ$ 。

用 S-250 MK II 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察薄膜的表面形貌。

用 CRY-1 型差热分析仪 (上海天平仪器厂) 对 Mo-Fe-Si-O 凝胶进行 DTA 分析, 参照物 α -Al₂O₃, 升温速率 10°C/min。

采用增重法测量膜的厚度。用 NJ-79 型旋转粘度计测定溶胶粘度。

3 结果与讨论

3.1 Fe-Si-O 溶胶制备工艺参数的研究

3.1.1 Fe-Si-O 溶胶的粘度与时间及水解度 R 的关系

图 2 所示为相同浓度、不同水解度 $R(\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ 摩尔比) 的溶胶的粘度随时间的变化趋势(温度恒定). 从图 2 可知, 溶液的粘度在较长时间(20d)内基本恒定且保持透明状态, 说明形成溶胶的稳定性较好, 这对浸涂工艺是非常有利的. 粘度不随时间显著变化, 可解释为: TEOS 的水解速度远快于水解产物的缩聚速度^[5], 虽然水解单体的聚合使粘度有所增加, 但由于缩聚速度很低, 同时水解和缩聚产生的乙醇和水又使粘度有降低的趋势, 所以粘度基本保持不变. 而在相同浓度下, 粘度随水解度(本实验条件下水解度 $R \ll 20$) 的增加而稍有增加, 这可能是 R 大, 在相同时间内 TEOS 的水解程度较大, 其产生的聚合物的数量和聚合度相应增加, 故粘度相应有所增加.

3.1.2 Fe-Si-O 溶胶的浓度、粘度对膜厚的影响

图 3 所示为以载玻片为衬底涂膜时($R = 10$, 提拉速度为 1mm/s), Fe-Si-O 溶胶的浓度对粘度、膜厚的影响. 由图 3 可知, 溶胶的粘度随其浓度的增加而缓慢增加, 且粘度增加, 涂膜后膜厚有增加的趋势. 溶胶浓度对膜厚的影响比较复杂: 一方面, 它决定胶体的粘度; 另一方面, 浓度直接反映了胶粒在胶体中所占的相对体积. 作为一种理想的模型^[6], 假设酸度相同的胶体溶液的表面张力也相同, 那么在衬底结构、温度和时间均相同(小于毛细管饱和时间)的条件下, 不同性质的胶体溶剂附着到单位面积衬底上的量是相同的, 因而膜厚将取决于胶粒占胶体体积的百分数, 即膜厚与胶体浓度成正比关系. 然而, 图 3 所示曲线并非正好是直线关系, 这正是由于它们对应胶体粘度不同所引起的.

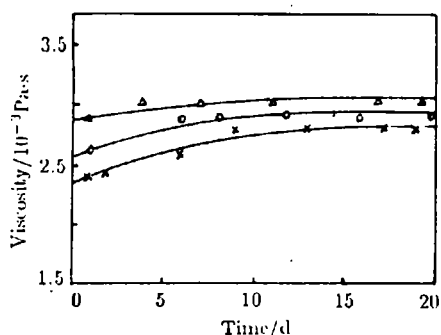


图 2 Fe-Si-O 溶胶的粘度与时间的关系曲线

Fig. 2 Viscosity versus time for Fe-Si-O sol

×: $R=5$; O: $R=10$; Δ: $R=20$

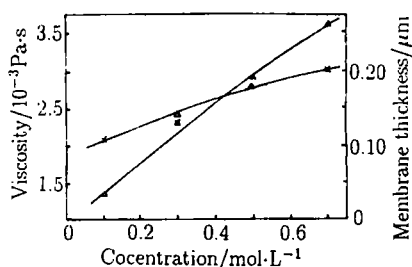


图 3 Fe-Si-O 浓度与粘度和膜厚的关系

Fig. 3 Viscosity and membrane thickness versus concentration for Fe-Si-O sol

×: Viscosity; Δ: Membrane

3.1.3 浸渍时间对膜厚的影响

图 4 所示为提拉速度为 1mm/s , 焙烧温度为 500°C , 在载玻片上浸渍-提拉时膜厚与浸取时间的关系. 由图 4 可知, 膜厚与时间(或时间的平方根)成反比, 这与文献[6~8]报道的膜厚与浸取时间的平方根成线性关系结果相反. 这可能是因为文献中涂膜时用的衬底为多孔陶瓷, 孔径在微米量级, 当衬底浸入溶胶中即发生毛细作用, 如果假设衬底与胶体溶剂完全浸润, 衬底的毛细管呈圆柱型, 那么溶液在毛细管中上升的高度 H 与浸取时间 t 的关系为: $t \propto H^2$. 当溶液浓度一定时, 膜厚与单位面积凝胶化的胶粒量有关, 即与单位面积毛细管上升的胶体溶剂量(H)有关, 因此膜厚与时间的平方根成正比. 彭定坤^[6]等人发现,

当浸取时间过长, 膜反而变薄的现象, 并解释可能是在衬底结构一定的情况下, 液体在毛细管中上升的平衡高度是一定的, 亦即浸取一定时间后, 毛细作用将达到一种“毛细饱和状态”。如果此时衬底仍浸于胶体中, 衬底表面的胶粒会扩散到胶体中去, 使膜变小, 浸取时间愈长, 膜的厚度愈小, 甚至使膜层完消失。如果不考虑胶体的粘附, 就会得不到膜层。本实验所用衬底为普通载玻片, 是无孔致密介质, 将其浸入溶胶中一定时间后, 膜厚随浸取时间的增加而变薄。

3.1.4 提拉速度对膜厚的影响

图 5 示出了浸渍时间一定时, 提拉速度对膜厚的影响。由图 5 可知, 随着提拉速度的增加, 膜厚增加。理论上, 膜厚度 $d(\mu\text{m})$ 与提拉速度 $v(\text{mm/s})$ 之间存在着指数关系^[9]:

$$d = k(\mu v / \rho g)^{1/2}$$

式中: d —膜厚 (μm), ρ —溶液的密度 (kg/m^3), k —常数, v —提拉速度 (mm/s), μ —溶液粘度 ($\text{mPa}\cdot\text{s}$), g —重力加速度 (m/s^2)。即提拉速度与膜厚的对数存在着线性关系。图 5 所示的 $\lg v$ 与 $\lg d$ 亦成线性关系, 且其直线斜率为 0.48, 这与理论值 0.5 和文献 [10~14] 值 $1/2 \sim 2/3$ 接近。据此, 虽然改变提拉速度可达到控制膜厚的目的, 但实际操作过程中, 并不是通过提高提拉速度来获得较厚的膜。因提拉速度太快, 一次涂膜太厚, 膜在干燥、烧结过程中, 由于溶剂及挥发物挥发时, 张应力太大而使膜易干裂。故一般采用较低的提拉速率, 经反复多次涂膜来控制膜的厚度, 同时获得均匀不开裂的膜。

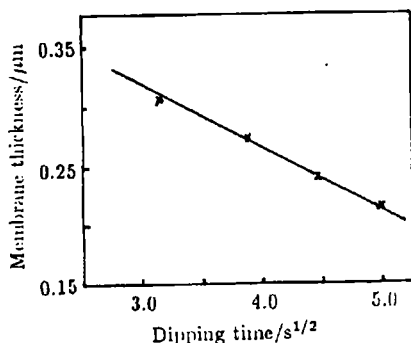


图 4 浸渍时间对膜厚的影响

Fig. 4 Membrane thickness verse dipping time

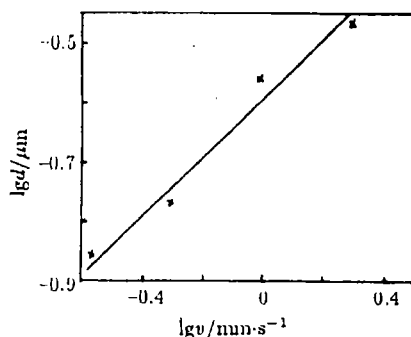


图 5 膜厚与提拉速度的关系

Fig. 5 Membrane thickness verse withdrawal speed

3.2 Mo-Fe-Si-O 复合氧化物膜的结构

在对 Fe-Si-O 体系成膜工艺条件研究的基础上, 制备了 Mo-O 和 Fe-Si-O 溶胶, 并且通过双循环提拉法, 以 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为衬底, 制得 Mo-Fe-Si-O 薄膜, 用 DTA、SEM、XRD 对膜的结构进行了初步的研究。

3.2.1 Mo-Fe-Si-O 凝胶的 DTA 分析

分别将 Fe 浓度为 0.14mol/L 的 A 溶胶和 Mo 浓度为 0.48mol/L 的 B 溶胶在 50°C 和 100°C 的温度下缓慢干燥, 使其转变为凝胶, 然后将两者碾磨混合均匀, 得 Mo-Fe-Si-O 凝胶。图 6 为 Mo-Fe-Si-O 凝胶的 DTA 图谱。由图可知, 在 DTA 曲线上, 130°C 左右有一吸热峰, 对

应于吸附水和有机醇的挥发, 420°C 到 475°C 出现强放热峰, 对应于有机物的热分解和含碳化合物的燃烧, 620°C 出现一小放热峰, 可能对应于开始发生晶相的转变, 640°C 出现了另一放热峰, 之后温度提高, 没有其它峰出现, 表明晶相已完全转变. 可见, 晶相转变是逐步进行的.

3.2.2 Mo-Fe-Si-O 复合膜的 XRD 分析

图 7 所示为通过三次涂膜 (A)-干燥-涂膜 (B)-干燥过程再一次烧成, 然后经三次烧成循环后的 Mo-Fe-Si-O/ α - Al_2O_3 膜, 经不同温度焙烧后的 XRD 图谱. 从图 7 中可看出, 各样品均有 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_3)_4$ 和 MoO_3 两相存在, 且随焙烧温度增加, 除了两相的衍射峰强度增加外, 没有新的衍射峰出现, 说明 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_3)_4$ 和 MoO_3 两相之间不形成固熔体, 且 500°C 处理后的样品中存在无定形的 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_3)_4$ 和 MoO_3 相, 随焙烧温度增加, 两相结晶度逐渐增加, 650°C 时达最大. 这与文献 [15] 的结果相一致.

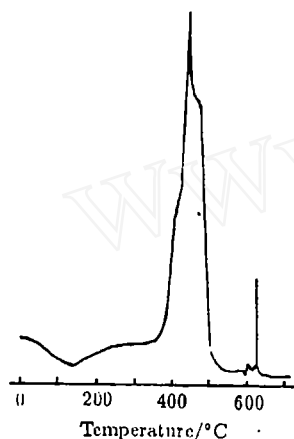


图 6 Mo-Fe-Si-O 凝胶的 DTA 曲线
Fig. 6 DTA curves of Mo-Fe-Si-O gel

在涂膜、热处理等条件完全相同的条件下, 烧成循环次数不同时, Mo-Fe-Si-O/ α - Al_2O_3 样品的 XRD 图谱如图 8. 由图 8 可知, 经六次烧成循环后的活性相 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_3)_4$ 和 MoO_3 的晶体衍射峰强度较经三次循环后的强度要强, 这可能是因为循环次数少, 衬底上涂膜相对较薄, 活性组份含量较低, 且处于高度分散状态, 热处理时间较短, 活性组份没有全部形成结晶相, 随涂膜厚度增加, 膜中活性组份含量增加, 结晶度相应增加, 故其晶相衍射峰强度不断增加.

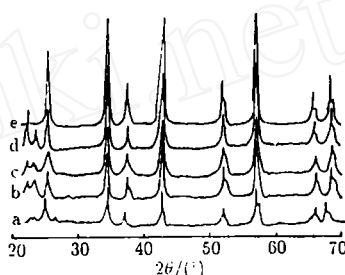


图 7 在不同焙烧温度下 Mo-Fe-Si-O/ α - Al_2O_3 薄膜的 XRD 图谱

Fig. 7 XRD patterns of Mo-Fe-Si-O/ α - Al_2O_3 thin membrane sintered at 500°C(a), 550°C(b), 600°C(c), 650°C(d) for 2h and α - Al_2O_3 (e)

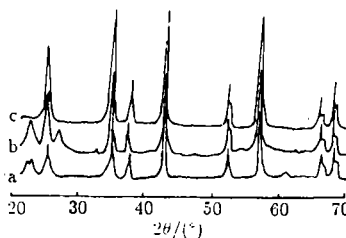


图 8 不同烧成循环次数 Mo-Fe-Si-O/ α - Al_2O_3 薄膜的 XRD 图谱

Fig. 8 XRD patterns of Mo-Fe-Si-O/ α - Al_2O_3 thin membrane sintered three times(a), six times(b) at 500°C for 30min and α - Al_2O_3 (c)

3.2.3 Mo-Fe-Si-O/ α -Al₂O₃ 薄膜的形貌分析

图 9 为 α -Al₂O₃(a) 和 Mo-Fe-Si-O/ α -Al₂O₃ 薄膜的 SEM 照片. 由图 9 可知, 样品 (b)、(c) 表面均有结晶物存在. 经六次烧成循环 (500°C, 0.5h) 后的样品 (b) 表面呈明显的海绵状. (c) 是将三次烧成循环 (500°C, 0.5h) 后的样品在马弗炉中快速升温至 700°C, 再自然冷却至室温, 如此反复 5 次后的样品, 发现样品 (c) 经反复高温热处理后, 没有剥离和开裂现象, 且结晶趋于完全.

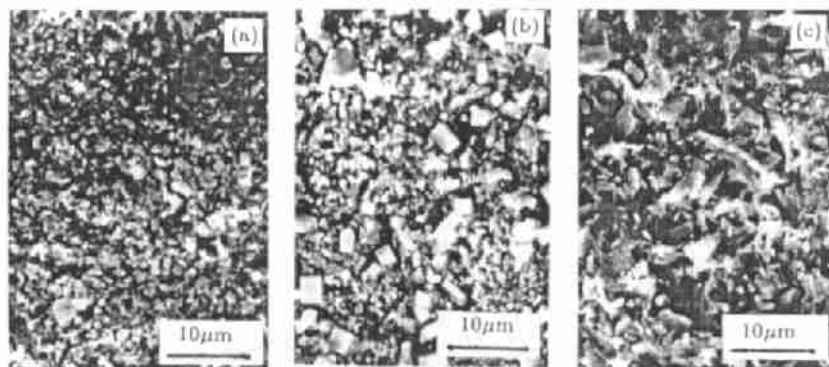


图 9 Mo-Fe-Si-O/ α -Al₂O₃ 薄膜的 SEM 照片

Fig. 9 SEM for surface of α -Al₂O₃(a) and Mo-Fe-Si-O/ α -Al₂O₃ thin membrane sintered six times at 500°C for 30min(b), five circle of sintering at 700°C-cooling at 25°C after three times sintered at 500°C for 30min(c)

4 结论

1. 在正硅酸乙酯 (TEOS) 水解聚合过程中加入硝酸铁溶液, 采用溶胶-凝胶工艺制备了 Fe-Si-O 溶胶, 实验发现: 溶胶性质 (浓度、粘度、水解度等)、衬底材质、浸渍时间和提拉速度等对成膜有较大的影响.

2. 通过溶胶-凝胶工艺采用双循环浸渍-提拉法制备 Mo-Fe-Si-O/ α -Al₂O₃ 无机复合膜的研究, 表明该方法是简单可行的.

3. Mo-Fe-Si-O/ α -Al₂O₃ 薄膜热处理温度须达 650°C 以上才能形成比较完整的晶体相, 将其快速升温至 700°C 自然冷却至室温, 如此反复 5 次后, 膜表面没有发现剥离和开裂现象.

参考文献:

- [1] Dislich H. *Angew Chem. Int. Ed. Engl.*, 1971, 10: 363-370.
- [2] Briuker C J, Scherer G W. *Sol-Gel Science*, In: *The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. New York: Academic Press, Inc, 1990. 63.
- [3] Yoko T, Kamiya K, Sakka S. *Yogyo-Kyokaishi*, 1987, 95 (2): 150-155.
- [4] Ueno A, Suzuki H, Kotera Y. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1, 1983, 79: 127-136.
- [5] 杨 辉, 丁子上, 江仲华等. *硅酸盐学报*, 1989, 17 (3): 204-209.

- [6] 彭定坤, 夏长荣, 孟光耀. 高等学校化学学报, 1993, 14 (8): 1039-1042.
- [7] Adcock D S, McDowall I C. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1957, 40: 335-341.
- [8] Leenaars A F M, Keizer K, Burggraaf A J. *CHEMTECH*, 1986, 16 (9): 560-564.
- [9] Landau L D, Levich B G. *Acta Phy. Chim., URSS*, 1942, 17: 42-54.
- [10] Duran A, Seran C, Fornes V, et al. *J Non-Cryst Solids*, 1986, 82: 391-399.
- [11] Orgaz F, Capel F. *J. Mater. Sci.*, 1987, 22 (4-6): 1291-1294.
- [12] Strawbridge I, James P F. *J Non-Cryst Solids*, 1986, 86 (3): 381-393.
- [13] Beier W, Goktas A A, Frischat G H. *J Non-Cryst Solids*, 1988, 100 (1-3): 531-537.
- [14] 张志波, 曹永民, 王立久 (ZHANG Zhi-Bo, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1993, 8 (3): 368-370.
- [15] 盛 梅, 林西平, 栗洪道等. 江苏石油化工学院学报, 1999, 11 (1): 17-20.

Research on the Inorganic Composite Membrane Catalyst by the Sol-gel Process

SHENG Mei, ZHU Yi-Qing, WU Ze-Biao, LIN Xi-Ping, LI Hong-Dao

(Department of Chemical Engineering, Jiangsu Institute of Petrochemical Technology, Changzhou 213016, China)

Abstract: Fe-Si-O and Mo-O sols were prepared by sol-gel process by using $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (TEOS), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ and $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. The Fe-Si-O membrane (on the microscope slide) and Mo-Fe-Si-O membrane (on the $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ support) were obtained by diploid-circle-dipping-coating. The effect of process conditions on the Fe-Si-O membrane and the influence of thermal treatment process on the Mo-Fe-Si-O membrane were studied by DTA, XRD and SEM technique. The results indicated that the major factors affecting the Fe-Si-O membrane were sol viscosity, substrates, dipping-coating time, withdrawal speed etc, and Mo-Fe-Si-O/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ membrane obtained by sol-gel method must be sintered at above 650°C to form perfectly cubic phase structure. The membrane surfaces were crack-free after five times sintering at 700°C -cooling at 25°C procedures.

Key words sol-gel, Fe-Si-O sol, Mo-O sol, Mo-Fe-Si-O membrane