

文章编号: 1000-324X(2005)05-1250-07

## Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合膜的制备与结构表征

俞建长, 徐卫军, 胡胜伟, 黄清明

(福州大学材料科学与工程学院, 福州 350002)

**摘 要:** 以异丙醇铝和正硅酸乙酯为主要原料, 用溶胶-凝胶法制备无支撑体 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合膜. 应用 XRD、DTA-TGA、IR、BET 等测试手段对复合膜的物相组成、热稳定性、孔结构进行表征. 并且讨论了化学组成和煅烧温度对复合膜孔结构的影响. 研究表明: 550°C 煅烧 10h 的复合膜物相组成为无定形的 SiO<sub>2</sub> 和  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体, 粒度大小在 2~4nm 之间; 化学组成为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>=3:2 的复合膜在不同煅烧温度时, 400°C 煅烧的物相为  $\gamma$ -AlOOH 和  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 550~1150°C 煅烧的物相为  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1220°C 煅烧的物相为  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1300°C 煅烧的物相为莫来石相和  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 化学组成不同的复合膜主要是由 Al-O 网络和 Si-O 网络构成, 没有形成 Al-O-Si 网络结构; 复合膜具有良好的热稳定性; 化学组成和煅烧温度对复合膜的孔结构有一定的影响.

**关键词:** 异丙醇铝; 正硅酸乙酯; 溶胶-凝胶法; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合膜

**中图分类号:** O 484 **文献标识码:** A

### 1 引言

与有机膜相比, 无机膜具有优异的热、化学稳定性、耐微生物性及较高的机械强度等优点<sup>[1]</sup>, 在催化、气体分离、水处理、膜反应器等领域具有巨大的应用潜力<sup>[2~4]</sup>, 因而日益受到人们的广泛重视<sup>[3,4]</sup>.

无机膜的制备方法有多种, 其中溶胶-凝胶法是制备无机膜的一种重要方法, 用这种方法制得的膜孔径小, 孔径分布狭窄, 而且各种金属氧化物陶瓷(无论是单组分、双组分还是多组分)均可制成多孔的无机膜. 目前, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[5,6]</sup>、SiO<sub>2</sub><sup>[7]</sup>、ZrO<sub>2</sub><sup>[8]</sup>、TiO<sub>2</sub><sup>[9]</sup>等单组分氧化物无机膜的制备、应用研究已经取得了比较令人满意的进展, 然而一些人也注意到不同的材料制得的膜除了具有分离共性外, 还体现了不同的表面吸附、催化等不同的性质, 所以人们就想到利用多种材料来制备复合膜. 通过 SiO<sub>2</sub> 的表面改性来改善复合体系的表面性能, 从而使这种复合膜具有更好的性质和广阔的应用范围. 本文利用 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的催化特性, 采用溶胶-凝胶法制备 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合膜, 表征了复合膜的物相组成、热稳定性等, 并且讨论了化学组成和煅烧温度对膜孔结构的影响.

收稿日期: 2004-08-05, 收到修改稿日期: 2004-10-10

基金项目: 福建省自然科学基金(JB01002)

作者简介: 俞建长(1950-)男, 副教授, E-mail: jcyu@fzu.edu.cn

## 2 实验

### 2.1 复合膜的制备

按照  $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ :  $\text{H}_2\text{O}$ :  $\text{HNO}_3=1:100:0.30$ (摩尔比) 的比例, 首先将异丙醇铝碾成粉末加入  $82^\circ\text{C}$  左右的去离子水中, 在强烈搅拌下水解一定时间, 然后用  $1.6\text{mol/L}$  硝酸溶液胶溶, 在  $90^\circ\text{C}$  以上回流  $10\text{h}$  左右, 即得到  $\text{AlOOH}$  溶胶。

按照  $\text{TEOS}$ :  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ :  $\text{H}_2\text{O}$ :  $\text{HNO}_3$ :  $\text{Reflux}_{\text{H}_2\text{O}}=1.0: 1.2: 8.0: 0.12: 30$ (摩尔比) 的比例, 将  $\text{TEOS}$  溶于无水乙醇后分别滴加  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{HNO}_3$ , 在室温下强烈搅拌  $20\text{min}$  后, 再加入一定数量的水, 然后将温度升至  $80^\circ\text{C}$  回流  $6\text{h}$ , 即得  $\text{SiO}_2$  溶胶。按照  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  分别为  $4:1$ 、 $3:1$ 、 $2:1$ 、 $3:2$ 、 $1:1$ 、 $1:2$ 、 $1:3$ 、 $1:4$  的摩尔比例均匀混合制备  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  溶胶, 然后将涂在培养皿上的复合胶在室温中干燥一段时间即得到干凝胶。干凝胶揭起放入  $\text{XMT}$  智能温度控制炉中以一定的热处理制度煅烧即可以得到  $5\text{cm}^2$  左右大小的无支撑的  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  复合膜。

### 2.2 样品的表征

样品的物相分析采用 philips X pert-pro MPD X 射线衍射仪测定,  $\text{Cu}$  靶,  $\text{K}\alpha$  辐射,  $40\text{kV}$ ,  $30\text{mA}$ , 扫描速度  $4^\circ/\text{min}$ , 测量范围  $2\theta=10\sim90^\circ$ ; DTA-TG 分析采用美国 TA 公司 SDT Q600 热分析仪, 处理温度在  $0\sim1400^\circ\text{C}$ , 气氛为惰性, 样品在  $0\sim500^\circ\text{C}$  时升温速度是  $3^\circ\text{C}/\text{min}$ ; 在  $500\sim1400^\circ\text{C}$  时升温速度是  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 。IR 分析采用美国的尼高力 360 智能型红外光谱仪, 用溴化钾压片法对样品进行结构分析; 比表面和孔结构分析用美国产的 Micromeritics ASAP2010 型比表面和孔径分布分析仪, 样品在  $250^\circ\text{C}$  下抽真空预处理  $3\sim5\text{h}$ , 以氮气为吸附介质, 在  $77\text{K}$  对样品进行测量。

## 3 结果和讨论

### 3.1 复合膜的 XRD 分析

图 1 是化学组成不同的复合膜在  $550^\circ\text{C}$  热处理  $10\text{h}$  后的 X 射线衍射图谱。纯  $\text{SiO}_2$  凝胶膜经热处理后在 XRD 图谱上呈现是无定形物质的衍射峰。在复合膜 XRD 图谱中  $2\theta$  为  $46^\circ$  和  $67^\circ$  左右出现了衍射峰, 而且随着  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量的增加, 衍射峰的强度不断的增强, 无定形物衍射峰逐渐减弱。对比 X 射线衍射标准数据, 可知出现的这二个衍射峰对应的物相为  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。其中  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2=3:2$  的复合膜在  $2\theta$  为  $38^\circ$  左右还出现  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  二个弱的衍射峰。

从 XRD 图谱上还可以看出  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的衍射峰具有较大的峰宽, 根据测试仪器自带的软件, 采用谢乐公式, 可以计算出晶相的粒度大约为  $2\sim4\text{nm}$  左右。因此可以确定复合膜的物相组成是由无定形物质  $\text{SiO}_2$  和纳米晶相  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 而且随着  $\text{Al}_2\text{O}_3$  化学成分的增加, 晶相的含量增多。

图 2 是化学组成为  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2=3:2$  的复合膜在不同热处理温度下的 XRD 图谱, 在  $400^\circ\text{C}$  时出现了  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的衍射峰, 同时存在勃姆石 ( $\gamma\text{-AlOOH}$ ) 衍射峰; 随着热处理温度的升高, 在  $550^\circ\text{C}$  时, 勃姆石的衍射峰消失了, 只有  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的衍射峰, 直至  $1150^\circ\text{C}$  都没有晶相变化; 在  $1220^\circ\text{C}$ , 衍射图谱上仍然存在  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (根据全谱拟合半定量分析,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的含量约占  $51\%$ ), 同时出现了  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。而且衍射图谱上另一个特征是衍射峰有较大的峰宽, 体现纳米晶相衍射的特征。当温度升至  $1300^\circ\text{C}$  时,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  完全消失, 出现了结晶完好的莫来石

相和  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (根据全谱拟合半定量分析, 莫来石相约占 62.7%,  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  约占 37.3%), 可见适量的  $\text{SiO}_2$  明显的抑制了  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  的相转变, 复合膜的热稳定性明显的提高.

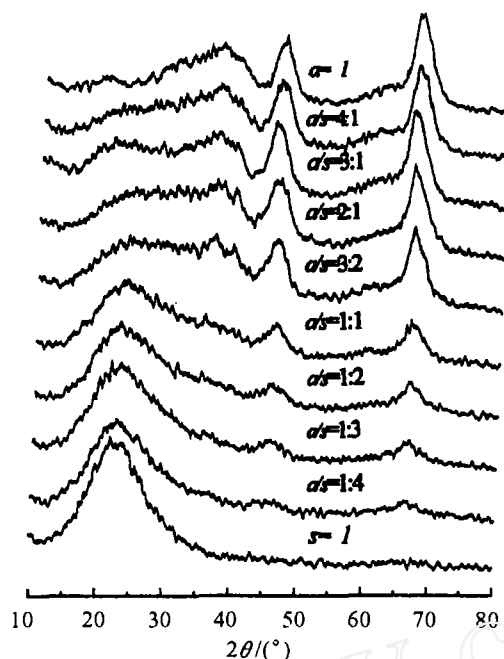


图 1 化学组成不同的复合膜的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of composite membranes with different mole ratio of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  to  $\text{SiO}_2$

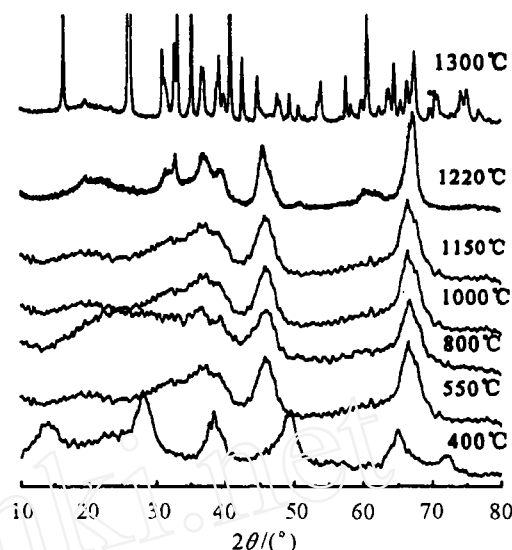


图 2 不同煅烧温度下复合膜 ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2=3:2$ ) 的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of composite membranes sintered at different temperatures

我们认为这种稳定作用的产生是由于  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  的成核是通过阴离子空位和阳离子空位之间的反应, 从而使  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  的面心立方晶格结构变成  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  的密排六方晶格.  $\text{SiO}_2$  的存在, 可以在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒表面形成 Si-O-Si 键, 使得  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒的表面结构类似于氧化硅结构, 这种键的形成有助于消除  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒表面的阴离子空穴, 所以  $\text{SiO}_2$  的存在阻碍了  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  的成核, 从而抑止相变发生. 同时这些吸附在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒表面的  $\text{SiO}_2$  会降低  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒的表面自由能, 也就降低了烧结的速率, 抑止相转变. 国内刘勇<sup>[10]</sup>等人从固体结构、热力学和动力学方面分析了氧化铝的烧结和相变机理, 认为这种稳定作用的产生是因为  $\text{SiO}_2$  通过消除  $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面羟基来阻止  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  进一步晶化. 这与国外 Amato<sup>[11]</sup>等人认为的这种稳定作用的产生是  $\text{SiO}_2$  能生成玻璃状表面层而抑制  $\text{Al}_2\text{O}_3$  相变的发生和 Johnson<sup>[12]</sup>等人认为是  $\text{SiO}_2$  取代了  $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面羟基而抑制烧结的说法是一致的.

### 3.2 复合膜的 DSC-TGA 分析

图 3 是  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2=3:2$  复合膜的 DTA-TGA 曲线. 图中 DTA 曲线上 82.7 和 343.1°C 处有二个吸热峰, 它们分别由凝胶脱水反应和  $\gamma$ - $\text{AlOOH}$  向  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶相转变引起的, 直到 509.7°C 晶相转变结束; 由于  $\text{H}_2\text{O}$  等挥发分的排出, TGA 曲线上显示约 40% 的重量损失. 在 509.7°C 以后复合膜没有明显热效应. TGA 曲线呈一条水平的直线, 说明复合膜的热稳定性是比较好的.

### 3.3 复合膜的 IR 分析

图 4 是化学组成不同的复合膜, 在  $550^\circ\text{C}$  热处理 10h 的红外光谱图, 图中  $3464\text{cm}^{-1}$  左右是 OH 基团伸缩振动有关的吸收峰,  $1642\text{cm}^{-1}$  左右的吸收峰对应于 H-O-H 的弯曲振动.  $1086\text{cm}^{-1}$  左右的吸收峰对应于 Si-O-Si 反对称伸缩振动所引起的强烈吸收峰,  $461\text{cm}^{-1}$  左右的吸收峰为 Si-O 的振动峰,  $804\text{cm}^{-1}$  左右的吸收峰可能与 Si-O 的弯曲振动或摇摆振动有关, 随着  $\text{SiO}_2$  含量的增加, Si-O-Si 反对称伸缩振动峰和 Si-O 的振动峰都不断的增强.  $1380$  和  $580\text{cm}^{-1}$  左右的吸收峰对应于 Al-O 的振动, 而且随着的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量的增加, Al-O

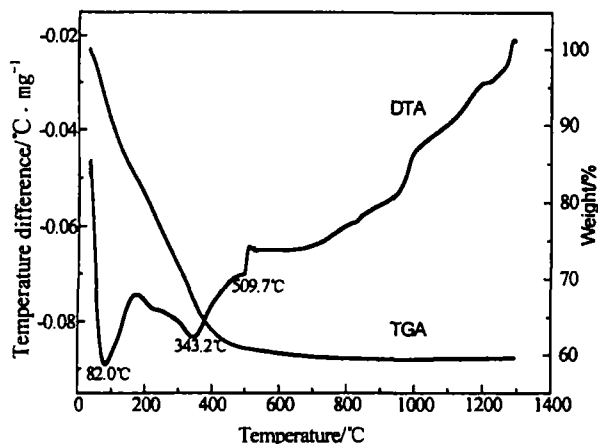


图 3 复合膜 ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2=3:2$ ) 的 DTA-TGA 图  
Fig. 3 DTA and TGA of composite membranes ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2=3:2$ )

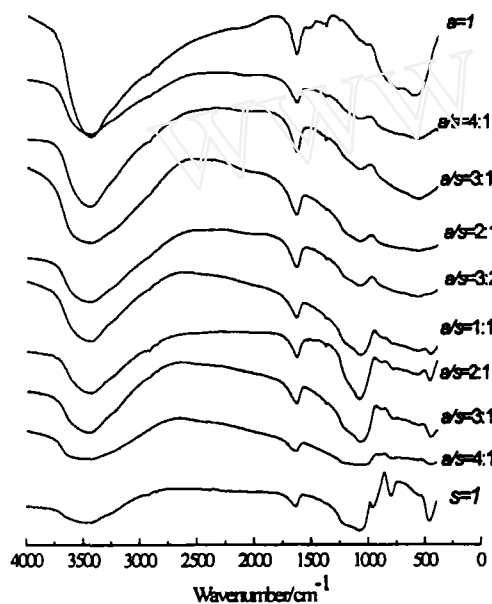


图 4 复合膜的红外光谱图  
Fig. 4 IR spectra of composite membranes

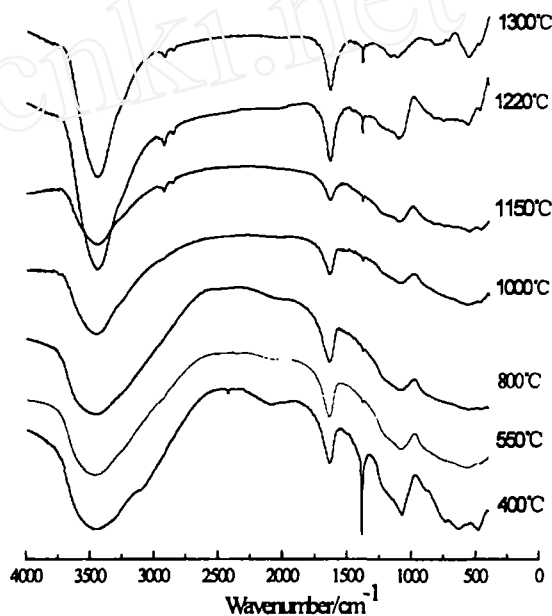


图 5 不同煅烧温度下复合膜 ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2=3:2$ ) 的 IR 图  
Fig. 5 IR spectra of composite membranes sintered at different temperatures

振动峰逐渐增强. 以上吸收峰的峰形及强度的变化说明了随着  $\text{SiO}_2$  的减少, 复合膜的结构由 Si-O 网络逐渐转化为 Al-O 网络, 复合膜中没有出现 Al-O-Si, 说明  $550^\circ\text{C}$  时  $\text{Al}_2\text{O}_3$  与  $\text{SiO}_2$  组分之间没有发生化学反应.

图 5 是  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2=3:2$  复合膜在不同热处理温度下的 IR 图谱, 图中同样出现  $3464$  和  $1642\text{cm}^{-1}$  的二个  $\text{H}_2\text{O}$  吸收峰.  $1086\text{cm}^{-1}$  左右的吸收峰对应于  $\text{Si-O-Si}$  反对称伸缩振动所引起的强烈吸收峰, 随着煅烧温度的升高, 持续增大, 当煅烧温度达到  $1300^\circ\text{C}$  时,  $\text{Si-O-Si}$  反对称伸缩振动峰又减弱.  $1380$  和  $580\text{cm}^{-1}$  左右的吸收峰对应于  $\text{Al-O}$  的振动, 随着煅烧温度的升高, 不断地增强.  $461\text{cm}^{-1}$  左右的吸收峰为  $\text{Si-O}$  的振动峰,  $804\text{cm}^{-1}$  左右的吸收峰可能与  $\text{Si-O}$  的弯曲振动或摇摆振动有关, 随着煅烧温度的升高, 不断地减弱. 煅烧温度达到  $1300^\circ\text{C}$  时, 出现了  $750$  和  $820\text{cm}^{-1}$  的  $\text{Al-O-Si}$  键振动吸收带, 说明在此煅烧温度下,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  与  $\text{SiO}_2$  组分之间发生化学反应生成新的物相, 这与 XRD 分析是一致的.

### 3.4 复合膜的孔结构分析

#### 3.4.1 化学组成对复合膜微观结构的影响

化学组成不同的复合膜在  $550^\circ\text{C}$  热处理  $10\text{h}$  后的孔结构见表 1, 从表中可以看出复合膜

表 1 不同化学组成的复合膜孔结构

Table 1 Pore-structure of composite membranes with different mole ratio of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  to  $\text{SiO}_2$

$n(\text{Al}_2\text{O}_3)/n(\text{SiO}_2)$	BET/ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	Pore volume/ $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$	Average pore diameter/nm	Peak pore diameter/nm
4:1	214.4	0.182	3.1	3.6
3:1	229.8	0.183	3.3	3.7
2:1	239.8	0.185	3.3	3.7
3:2	235.6	0.221	3.4	3.8
1:1	289.4	0.209	3.3	3.5
1:2	299.1	0.215	3.1	3.7
1:3	321.7	0.223	3.1	3.6
1:4	324.7	0.233	3.0	3.7

表 2 不同热处理温度下复合膜的孔结构

Table 2 Pore-structure of composite membranes sintered at different temperatures

Sintering temperature	BET/ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	Pore volume/ $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$	Average pore diameter/nm	Peak pore diameter/nm
$200^\circ\text{C}$	154.6	0.079	2.6	2.8
$400^\circ\text{C}$	204.6	0.133	3.0	3.6
$550^\circ\text{C}$	285.6	0.221	3.4	3.8
$800^\circ\text{C}$	188.8	0.155	3.2	3.4
$1000^\circ\text{C}$	159.9	0.162	3.2	3.5
$1150^\circ\text{C}$	130.5	0.122	4.0	3.0

中随着  $\text{SiO}_2$  含量的增加, 比表面积不断的增大, 孔体积不断的增加. 对于复合膜的平均孔径, 化学组分  $\text{Al}_2\text{O}_3$  占优势的复合膜, 随着  $\text{SiO}_2$  含量的增加, 平均孔径逐渐增大, 这是因为  $\text{SiO}_2$  溶胶具有分形性,  $\text{SiO}_2$  溶胶会渗入  $\text{AlOOH}$  溶胶中, 从而使得复合膜的平均孔径增大, 其中  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2=3:2$  的复合膜平均孔径最大, 达到  $3.4\text{nm}$ . 而对于化学组分  $\text{SiO}_2$  占主

体的复合膜,  $\text{AlOOH}$  溶胶的存在会阻止  $\text{SiO}_2$  溶胶的相互渗透, 从而使得: 随着  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量的增加, 平均孔径逐渐增大, 其中  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2=1:1$  的复合膜平均孔径最大, 达到 3.3nm. 复合膜的最可几孔径来说基本上在 3.5~3.8nm 左右. 图 6 是化学组成不同的复合膜的孔径分布图, 从分布图中可以看出, 它们的孔径在 2~4nm 左右, 没有 4nm 以上的孔出现.

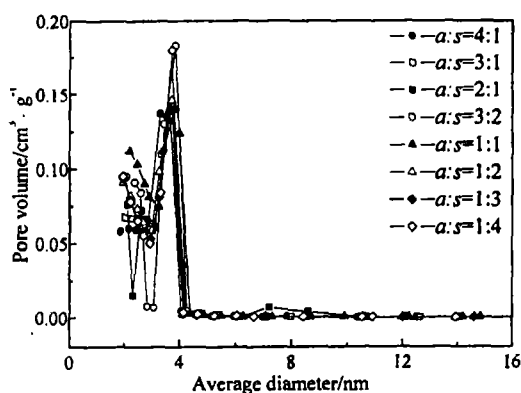


图 6 不同化学组成复合膜的孔径分布图

Fig. 6 Pore size distribution of composite membranes with different mole ratio of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  to  $\text{SiO}_2$

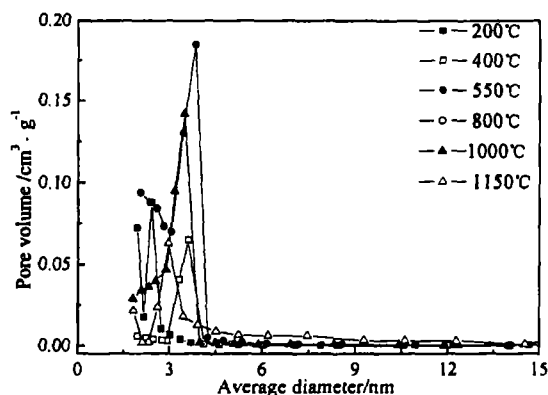


图 7 不同热处理温度复合膜 ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2=3:2$ ) 的孔径分布图

Fig. 7 Pore size distribution of composite membranes sintered at different temperatures

### 3.4.2 热处理温度对复合膜的孔结构影响

表 2 是不同热处理温度下复合膜的孔结构. 可以看出: 随着热处理温度的升高, 膜的比表面积从 200°C 时的  $154.6\text{m}^2/\text{g}$  到 550°C 时的  $285.6\text{m}^2/\text{g}$ , 在 1150°C 时又减小为  $130.5\text{m}^2/\text{g}$ ; 复合膜的最可几孔径和孔体积的变化也有这种趋势. 膜的平均孔径随着热处理温度的升高不断增大. 复合膜在低温煅烧时, 只使得膜胶凝材料中的水分等挥发排出, 这样就会使胶凝材料的孔结构得到较好的调整, 而在高温下煅烧时, 经过一系列的物理、化学变化, 膜的颗粒之间发生扩散, 因煅烧而使得膜材料发生致密化作用, 颗粒之间的孔因此被挤压变小, 从而引起表面积和孔体积下降. 图 7 是不同热处理温度下复合膜的孔径分布图, 从中可以看出, 孔的主体还是分布在 2~4nm 左右, 只是在高温煅烧时, 会存在大量 >4nm 以上的孔, 而且孔径分布不够狭窄.

## 4 结论

1. 550°C 煅烧 10h 的复合膜的物相组成为无定形的  $\text{SiO}_2$  和  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  晶体, 它们粒度在 2~4nm 之间.
2. 化学组成为  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2=3:2$  在不同热处理温度下的复合膜, 当热处理温度在 400°C 时的物相为  $\gamma\text{-AlOOH}$  和  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  晶体, 在 550~1150°C 煅烧时的物相为  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  晶体, 1220°C 煅烧的物相为  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  和  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 1300°C 煅烧的物相为莫来石相和  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .
3. 化学组成不同的复合膜主要是由 Al-O 和 Si-O 网络构成, 而没有形成 Al-O-Si 网络结构.
4. 复合膜具有很好的热稳定性, 在 500°C 以上基本没有明显的热效应.

5. 化学组成对复合膜的孔结构有一定的影响, 随着  $\text{SiO}_2$  含量的增加, 膜的比表面积和孔体积不断增大; 复合膜平均孔径以  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2=3:2$  为最大, 达到 3.4nm.

6. 热处理温度对复合膜的孔结构有重要的影响, 在凝胶完全脱水和  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  生成的  $550^\circ\text{C}$  复合膜的比表面积和孔体积最大, 随着热处理温度的升高, 膜材料的致密化, 膜的孔结构和性能逐渐下降.

## 参考文献

- [1] 苏毅, 胡亮, 刘谋盛. 化学世界, 2001, (11): 604-607.
- [2] Julbe Anne, David Farrusseng, Christian Guizard. Journal of Membrane Science, 2001, (181): 3-20.
- [3] 周健儿, 吴汉阳. 中国陶瓷, 1999, 35 (3): 16-19.
- [4] Lin Y S. Separation and Purification Technology, 2001, (25): 39-55.
- [5] Han YongSheng, Bao Jian, Li Yong, et al. Materials Research Bulletin, 2003, 38: 373-379.
- [6] Ryosuke, Takagi, Masayuki, et al. Separation and Purification Technology, 2001, 25: 369-377.
- [7] Carl Blanchet, Pascal Joly, Michel Granier, et al. Tetrahedron Letters, 2003, 44: 4191-4194.
- [8] Chang J W, Marrero T R, Yasuda H K. Journal of Membrane Science, 2002, 205: 91-102.
- [9] J Brasseur Tilmant, C Pommier, K Chhor, et al. Materials Chemistry and Physics, 2000, 64: 156-165.
- [10] 刘勇, 陈晓银. 化学通报, 2001, (2): 65-70.
- [11] Amato L, Martorana D, Sliengo B. Sintering and Catalysis, New York: Plenum, 1975. 187.
- [12] Johnson M F L. J Catal, 1990, 123: 245.

## Preparation and Structural Characterization of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Composite Membrane

YU Jian-Chang, XU Wei-Jun, HU Sheng-Wei, HUANG Qing-Ming

(College of Materials Science and Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China)

**Abstract:**  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  composite membrane was prepared by sol-gel process using aluminium isopropoxide and tetraethoxysilane as raw materials. The phase constitution, thermal stability, and the pore structure were characterized by means of XRD, DTA-TGA, IR, BET etc. The results show that the phase constitution of the composite membrane was  $\text{SiO}_2$  and  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  after calcined at  $550^\circ\text{C}$  for 10h, and the particle size range from 2nm to 4nm. The XRD results of the composite membrane ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2=3:2$ ) calcined at different temperatures show that the membrane is constituted of  $\gamma\text{-AlOOH}$  and  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  at  $400^\circ\text{C}$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  at  $550^\circ\text{C}$  to  $1150^\circ\text{C}$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  and  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  at  $1220^\circ\text{C}$ , mullite and  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  at  $1300^\circ\text{C}$ .  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  composite membrane is constituted of Al-O and Si-O networks, and no Al-O-Si network found membrane. The composite membrane has high thermal stability, and the pore structure of the membrane can influence on its constitution and the thermal treatment temperatures.

**Key words** aluminium isopropoxide; tetraethoxysilane, sol-gel;  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  composite membrane