

以多孔钛片为载体的氧化铝膜的制备和表征*

王文涛 钟邦克

(暨南大学化学系, 广州 510632)

关键词: 氧化铝微孔膜, 溶胶-凝胶法, 无机膜制备, 活性孔大小, 膜孔径分布

近年来, 无机膜以其良好的热稳定性和结构稳定性、优异的耐化学腐蚀和抗微生物侵蚀的能力, 耐压和耐磨的机械性能与易于化学修饰等特点, 以及不但可以用于分离, 也可以将分离与催化结合, 用于化学反应的多种用途, 因而引起普遍的关注^[1-3].

目前, 最广泛研究的是多孔氧化物膜, 制备方法多种多样^[4,5], 孔径在较大范围内可以自由调节. 然而多孔氧化物膜通常需要多孔片(管)支撑, 透气通量都不大. 本文采用溶胶凝胶法^[6], 以异丙醇铝为原料, 用多孔钛片作为载体, 制备了担载型多孔氧化铝复合膜, 探讨了制备过程参数对膜性能的影响. 采用多孔钛片作为支撑体是为了获得较大的气体渗透通量. 同时建立了基于 Kelvin 方程, 以流动法测定无机微孔膜的活性孔径分布的装置^[7], 检测了该膜的活性孔分布状况. 活性孔是相对死孔而言, 即是专指那些对气体选择性渗透确实发生作用的微孔. 活性孔的大小和分布直接关系膜的传递特性, 对预测膜分离和膜催化的性能有重要意义.

1 实验方法

多孔钛片的前处理: 所用的多孔钛片为广州有色金属院产品, 孔径 20-40 μm , 不能直接进行涂膜, 为此, 将多孔钛片的一面浸于 8%(质量分数) 硅溶胶中 1 小时. 取出, 置于红外灯下烘烤 1 小时. 移至高温炉中, 以 8K $\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度程序升温至 923K, 煅烧 4 小时, 然后自然冷却.

氧化铝溶胶的制备^[8]: 在剧烈搅拌下, 缓慢地将异丙醇铝滴入含有一定量酸和强酸性树脂的热水中, 继续搅拌 2 小时, 加入定量的 HNO_3 溶液 (0.5mol $\cdot\text{L}^{-1}$), 升温至 363K, 敞口, 搅拌至无异丙醇逸出, 再回流 20 小时, 即可.

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 膜的制备^[9]: 将经过处理的多孔金属钛片的一面浸于氧化铝溶胶中数秒, 取出后于室温下过夜. 然后置于高温炉中, 以 1K $\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率升温至 723K, 煅烧 16 小时, 自然冷却.

为了对膜进行某些表征, 同时制备了非担载氧化铝膜: 将溶胶倾入培养皿中, 室温下干燥, 以同样的速率升温, 在 723K 下煅烧 8 小时.

溶胶粒度分析采用美国 Coulter 公司 N4SD 型激光粒度仪测定. 非担载膜的比表面采用北京分析仪器厂 ST-03 型比表面孔径测定仪测定; 比孔容采用四氯化碳吸附法测定. 以 JEOL JSM-T300 型扫描电镜观察膜表面形貌.

气体渗透装置为实验室组装, 渗透通量 $J(\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{Pa}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$ 按下式计算

$$J = (Q/A \cdot p)$$

Q —流量 ($\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$), p —膜的上、下游的压差 (Pa); A —膜的有效表面积 (m^2).

活性孔径分布测定装置如图 1, 其依据的原理是, 某些挥发性有机化合物液体在毛细管凝聚时, 由于表面张力 (σ) 的作用, 其蒸汽压 (p) 小于液体的饱和蒸汽压 (p_0), 微孔半径 (r) 与相对压力 (p/p_0) 之间的关系可用 Kelvin 方程表示

$$\ln(p/p_0) = -2\sigma V/rRT$$

式中, V —液体的摩尔体积, R —气体常数, T —实验温度.

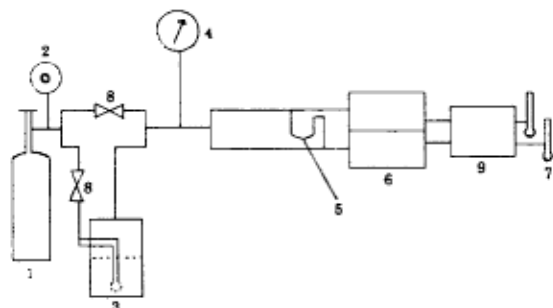


图 1 测定活性孔径分布装置示意图

Fig.1 Diagram of a apparatus for active pore size distribution measurement

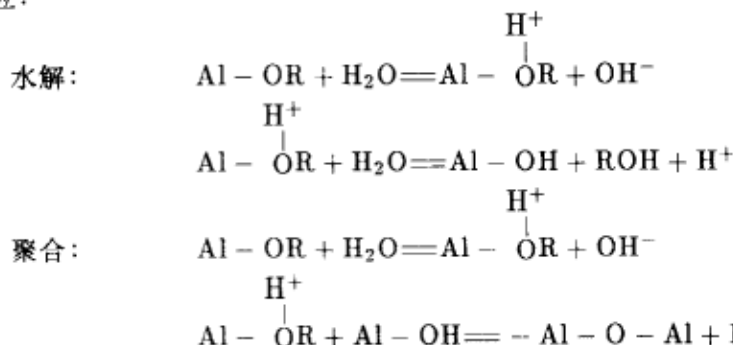
- 1) pressure cylinder, 2) manostat, 3) evaporator, 4) pressure gauge, 5) manometer, 6) sample cell, 7) bubble flow meter, 8) needle valve, 9) thermal conductivity detector

实验中采用双组份混合气, 一种是惰性气体如 N_2 , 一种是易凝聚的气体如 CCl_4 等. 当 CCl_4 分压等于其饱和蒸汽压时, 由于毛细管的凝聚作用, 微孔膜的孔完全被 CCl_4 堵住, 膜两侧的气体不能互相渗透; 当降低 CCl_4 分压, 此时部份孔中的 CCl_4 挥发, 膜的部份微孔 (首先是较大的微孔) 打开, 膜两侧的气体可以在一定程度上互相渗透^[10]. 若整个过程维持膜两侧的压力差为零, 则膜两侧 CCl_4 的相对压力相等, 在膜的一侧注入少许定量的 H_2 , 由于部份较小的微孔仍然封闭, H_2 不能完全渗透, 膜两侧 H_2 的含量必不相等, 而在谱图中出现 H_2 峰. 不断改变 CCl_4 的分压, 可记录一系列的 H_2 峰. 据此, 可求出微孔膜的活性孔径分布.

2 结果与讨论

多孔钛片经以硅溶胶适当处理后, 孔径分布有很大变化, 钛片的孔径从约 $25\text{--}35\mu\text{m}$ 缩小到 $1\text{--}3\mu\text{m}$, 从而适于在其上进一步涂膜.

以溶胶—凝胶技术制备微孔氧化物膜, 关键在于获得超细、均匀粒度的溶胶. 由金属醇盐制备水溶胶有三部曲: 水解、胶溶和陈化. 当醇铝加入水中后, 存在着水解和聚合两个相互竞争的反应:



若聚合进行较快, 则溶胶中会出现各种聚合度不等、大小不同的胶粒. 如水解反应占主导地位, 则有助于制备出粒度微细、均匀的溶胶.

通常向水解产物中添加无机酸作为胶溶剂,既可以促进水解过程;又可使胶粒表面吸附了 H^+ 离子后形成双电层,使粒子间产生相互作用,有利于粒子的分散和稳定。

本文比较了三种胶溶剂 HCl , HNO_3 , $HClO_4$ 在同等用量时的效果,从表 1 的数据可见,采用 $HClO_4$ 作为胶溶剂,所得溶胶的胶粒最小(图 2),依次为 $HClO_4 < HCl < HNO_3$ 。而比表面的大小顺序为 $HClO_4 > HNO_3 > HCl$,孔隙率则相差不多(表 1)。可见,随着无机酸引入的阴离子对溶胶的胶粒大小及分布有重要影响。

表 1 胶溶剂的类型对非担载膜微孔结构的影响

Table 1 Microstructural characteristics of nonsupported membrane as function of type of peptizant

Sample	Peptizant	$A_{BET}/m^2 \cdot g^{-1}$	$V_g/ml \cdot g^{-1}$	Porosity (%)
A ₀₁	HCl	216	0.237	47
A ₀₂	HNO ₃	238	0.293	52
A ₀₃	HClO ₄	251	0.270	50

Concentration of Boehmite= $0.5 mol \cdot L^{-1}$; Acid/Boehmite= $0.07 mol/mol$

表 2 添加酸的量对非担载膜微孔结构的影响

Table 2 Microstructural characteristics of nonsupported membrane for different amounts of acid in the solution

Sample	Acid/Alkoxide (mol/mol)	$A_{BET}/m^2 \cdot g^{-1}$	$V_g/ml \cdot g^{-1}$	Porosity (%)
A ₀₄	/	236	0.289	52
A ₀₅	0.03	236	0.290	52
A ₀₆	0.05	280	0.281	51
A ₀₇	0.07	305	0.301	53
A ₀₈	0.09	304	0.293	52
A ₀₉	0.11	305	0.305	53

Concentration of Boehmite= $0.5 mol \cdot L^{-1}$; Resin/Alkoxide= $0.37 equiv/mol$

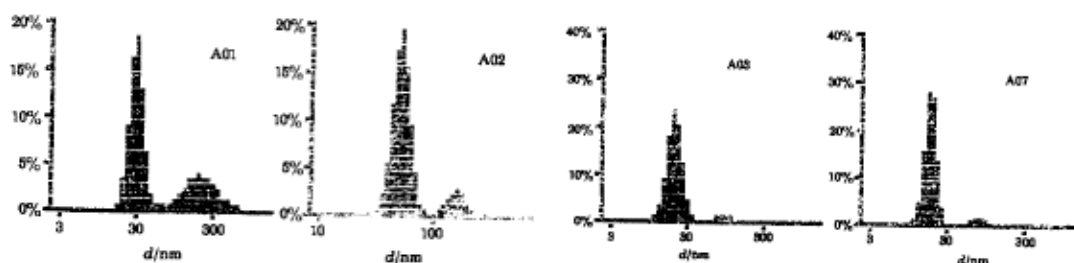


图 2 Boehmite 溶胶粒度分布图

Fig.2 Particle size distribution of boehmite sol

添加强酸型阳离子交换树脂不但增强了溶液的酸性,加速水解反应,同时由于树脂俘获其它阳离子,避免不必要的副反应,以获得纯净的溶胶^[11]。对比试样 A₀₂ 和 A₀₇,两者在微孔结构

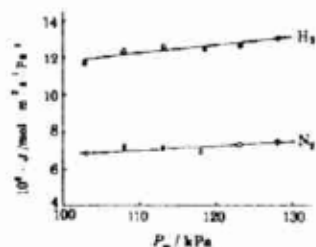


图3 渗透通量与平均压力的关系

Fig.3 Correlation of gas permeability (J) and mean pressure (p_m)

根据文献^[12],在涂膜过程中,重要的参数有溶胶浓度,浸涂时间,载体孔径、胶粒的粒度等。一次涂敷难于得到连续、无缺陷和无裂纹的担载膜。需要经过多次重复的“浸涂-干燥-煨烧”的过程,才能制得表面光滑、均匀的膜。但涂膜重复多次后渗透量趋于稳定,可能是膜达到一定厚度后,溶胶再难以涂上去。实验表明,经5次涂膜后,对 N_2 的渗透量已基本不变,其值为: $7.1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (298K)。

膜对 H_2 、 N_2 气体的渗透量随膜两侧的平均压力增大而升高。 H_2 的渗透量比 N_2 更大些。结果表明,此膜的气体渗透可用Knudsen扩散和层流两种机理加以描述。对于气体的Knudsen扩散和层流,其渗透通量以下式表示:

$$J = F/A \cdot p = C_1 + C_2 p_m$$

式中 J 是渗透通量($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), F 是流量($\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$), A 是膜的有效面积(m^2), p 是膜两侧压力差(Pa); C_1 是与Knudsen扩散有关的常数, C_2 是与层流有关的常数, p_m 是膜两侧的平均压力(Pa)。 J 与 p_m 成线性关系。

对比直线的截距以及斜率, H_2 都比 N_2 大(图3)。这是由于 H_2 分子量小,Knudsen扩散大,与 C_1 相应的截距也就大;而层流大小与气体的粘度成反比, H_2 粘度小,对应层流项系数 C_2 的直线斜率也较大。

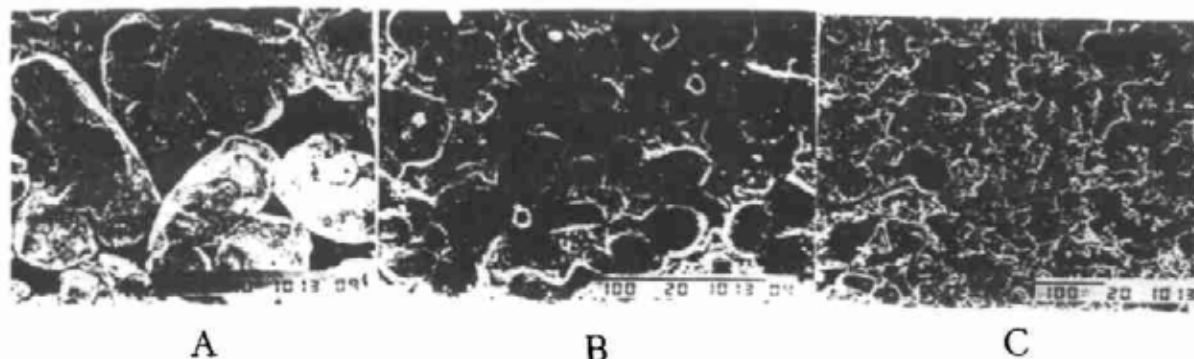


图4 电镜图(试样 P_{1-2})

Fig.4 SEM photographs (Sample P_{1-2})

(A) Support, (B) Support dipped with Si-sol, (C) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ membrane)

Uhlhorn 认为, 当担载微孔膜表面无针孔时, 气体渗透率与膜两侧的平均压力无关, 因为只有 Knudsen 扩散; 若气体渗透量随平均压力而变化, 则微孔膜表面存在有针孔^[13].

图 4 是膜制备各阶段 SEM 电镜图. 由图可见, 多孔钛片的孔道形状不规则, 经硅溶胶浸涂处理后, 孔径明显减小, 用 Boehmite 溶胶多次浸涂 - 干燥 - 煅烧后, 顶层已无明显裂纹, 但仍有些许针孔.

作为易凝聚气体的吸附质的选择基于以下原则: 吸附质应是惰性的, 既不改变微孔膜的结构和性质, 也不与载气发生相互作用; 吸附质的饱和蒸汽压应处在易操作的压力范围. 为此, 通常选用 CCl_4 . 四氯化碳是非极性分子, 分子间相互作用较小, 其蒸汽可视为理想气体. 此外, 另用甲醇、乙醇和苯作为对照.

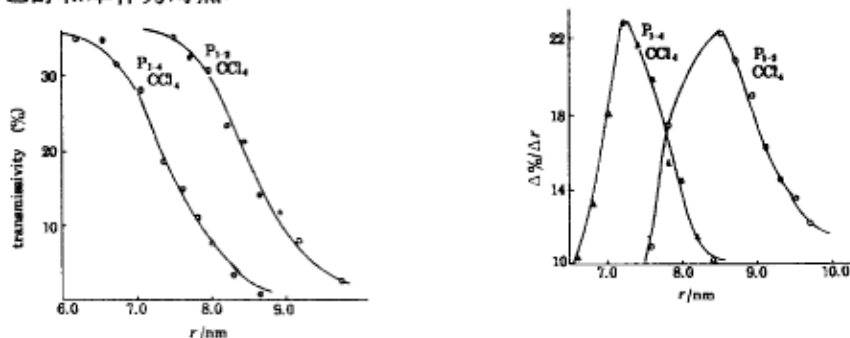


图 5 氧化铝膜孔径分布图

Fig.5 Pore size distributions for γ -Alumina membranes

采用自建的装置, 分别测定了三个样品的微孔分布. 样品 P_{1-4} 和 P_{1-2} 的孔径范围分别为 6.2-8.4nm 和 7.6-6.9nm, 最可几孔径分别在 7.0nm 和 8.3nm 附近 (图 5); AM 的结果类似, 孔径范围为 5.0-6.4nm, 最可几孔径在 5.4nm 处.

直接由 Kelvin 公式计算得到的微孔径称 Kelvin 半径 (r_k), 与真正的微孔径半径 (r_p) 相差一个吸附层厚度 (t). 即

$$r_k = r_p + t$$

根据 Cuperus 的数据, 四氯化碳、乙醇和甲醇等在 γ -氧化铝膜微孔中吸附层的厚度 $t=0.4-0.7\text{nm}$, 相差不大^[14].

用四种吸附质对三个样品的孔径分布的测定结果基本相同, 在 0.5nm 范围内. 对美国样品 AM 测定的结果为 5.4nm, 而厂家标示的孔径为 40\AA . 考虑到本实验未作吸附层厚度的校正, 可以认为所得的结果基本相符. 所测的三个样品的孔径分布范围狭窄, 孔径大小比较均匀, 从 SEM 图也可以得到印证.

3 结论

- (1) 以溶胶 - 凝胶法在多孔钛片上制备了微孔 γ -氧化铝膜. 该膜表面无明显裂纹, 针眼较少, 孔径分布狭窄, 对气体有一定分离效能.
- (2) 建立了一个简便、有效、可靠的测定膜活性孔的大小和分布的装置.

鸣谢: 广州有色金属研究所新材料室吴诚萍高工等为本研究课题提供多孔钛片, 使工作得以顺利进行, 特此致谢.

参 考 文 献

- 1 Bhave R R. Inorganic Membranes, New York: Van Nostrand Reinhold, 1991
- 2 杨维慎, 林励吾. 化学通报, 1993, (3):1
- 3 Armor J N. *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 1991, 33(1):1
- 4 Livage J. *J. Sol. State Chem.*, 1986, 64:322
- 5 Larbot A, Fabre J P, et al. *J. Memb. Sci.*, 1989, 39:203
- 6 Galan M, Llorens J, Gutierrez J. *J. Non. Cryst. Solids*, 1992, 147-148:518
- 7 Mey-Maroma, Katz M. *J. Memb. Sci.*, 1986, 27:119
- 8 Uhlhorn J R, Ketzer K, Burggraaf A J. *J. Mater. Sci.*, 1992, 27:527
- 9 Leenaars A F M, Keizer K, Burggraaf A J. *J. Memb. Sci.*, 1984, 19:1077
- 10 Eyraud C, Betemps M, Quinson J F, et al. *Bull. Soc. Chim. Fran.*, 1984, (9-10): I-237
- 11 Dimtrijewits de Albani M I, Arciprete C P. *J. Memb. Sci.*, 1992, 69:21
- 12 Leenaars A F M, Burggraaf A J. *J. Coll. Inter. Sci.*, 1985, 105(1):27
- 13 Uhlhorn R J R, et al. *Sci. Cerm.*, 1989, 41:127
- 14 Cuperus F P, Bareman D, Smolders C A. *J. Memb. Sci.*, 1992, 71:57

The Preparation and Characterization of Alumina Membranes Supported by Porous Titanium Plate

Wang Wentao Zhong Bangke

(Department of Chemistry, Jinan University, Guangzhou 510632)

Abstract γ -alumina membranes supported by porous titanium plate were prepared by sol-gel technique with alumina isopropoxide. The factors, which influenced membrane performance, in the membrane preparing process were investigated. A dynamic flow-weighted active pore size distribution apparatus for inorganic membrane were set-up on the basis of Kelvin equation. The results showed that for composite porous membrane the active pore size distribution is about 6-8nm, the most probable pore size is about 7nm and nitrogen permeability is $7.1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$.

Keywords: Microporous alumina membrane, Sol-gel technique, Preparation of inorganic membrane, Active pore size, Pore size distribution