

γ - Al_2O_3 复合膜的制备及顶膜完整性检验

李安武 赵宏宾 谷景华 熊国兴

(中国科学院大连化学物理研究所催化基础国家重点实验室, 大连 116023)

摘要 用工业产品 PURSAL SB 粉代替醇盐制备 γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ 溶胶, 准弹性光散射实验表明, 溶胶粒径分布集中在 35 nm 左右, 由该溶胶而得到的 γ - Al_2O_3 非担载膜的孔径分布很窄, 平均孔径为 4.8 nm, 比表面积为 320 m^2/g . 用该方法制备的 γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ 溶胶经两次浸涂、干燥、焙烧循环, 能在多孔 α - Al_2O_3 底膜上形成完整的 γ - Al_2O_3 顶膜, 用 SEM 电子显微镜没有观察到有裂缝或针孔的形成, 气体渗透实验结果也证实了 γ - Al_2O_3 的顶膜是完整的.

关键词 γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ 溶胶 复合膜 完整性 渗透率 粘性流 努森扩散

无机膜由于具有优良的热稳定性与机械和结构稳定性、抗化学试剂与微生物侵蚀的能力、易净化与再生的性能、加上它比有机膜具有更大的表面修饰潜力, 因而一方面它作为一种膜分离材料取代传统的有机膜材料具有很吸引人的前景, 另一方面从无机膜可获得反应与分离双功能合一的化工新材料. 因而无机膜的有关研究越受到人们的重视. 近年来, 溶胶-凝胶方法作为无机膜常用的制备方法, 已被广泛应用于中孔和微孔的无机膜的制备^[1,2]. 尽管应用溶胶-凝胶技术制备无机膜的过程已相当清楚^[3~7], 但其技术细节作为商业机密还没有完全公开. 另外, 国外制备 γ - Al_2O_3 复合膜的前驱 γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ 溶胶, 都是用醇盐在适当的条件下水解而得来的. 一方面醇盐价格较高, 另一方面吸水性很强, 储存困难. 如果能找到一种价格便宜, 易于储存的铝源, 从该铝源出发, 制备出稳定的 γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ 溶胶, 将为 γ - Al_2O_3 复合膜的大规模生产与应用带来很大的方便与可观的经济效益.

本文从商业产品 SB 粉出发制备 γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ 溶胶, 以此溶胶浸涂 α - Al_2O_3 多孔底膜而得到 γ - Al_2O_3 复合膜, 用低温氮吸附测得 γ - Al_2O_3 顶膜的孔分布等结构参数, 并用扫描电镜(SEM)和气体渗透实验证实了能用这种方法制备完整无裂缺的 γ - Al_2O_3 顶膜.

1 实验部分

1.1 实验材料

(1)SB 粉 商品名 PURAL SB 是德国 Condean 公司产品, 它是一种 Boehmite 粉.

(2)底膜: 底膜是我所八室提供, 其外径为 3 cm, 厚度为 2~3 mm 的平板膜, 其组成主要

是 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 平均孔径为 $0.1\sim 0.3\ \mu\text{m}$, 孔隙率为 50% 左右.

1.2 实验装置

平板膜渗透器的结构示意图, 如图 1.

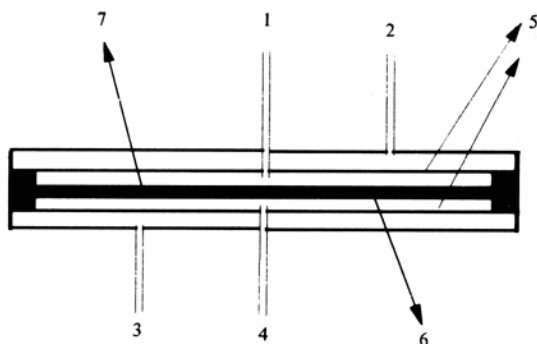


图 1 平板膜渗透器结构示意图

1 示原料气进口, 2 示原料气出口, 3 示吹扫气进口,

4 示吹扫气出口, 5 示气体分布器, 6 示平板膜, 7 示密封圈

浓度为 $0.5\ \text{mol/L}$, 浸涂时间一般为 $9\ \text{s}$, 浸涂后, 放在室温干燥 $2\ \text{d}$, 应防止空气中的灰尘降落在没有干燥的浸涂表面, 否则会导致针孔的形成, 干燥后, 在马福炉焙烧, 程序升温至 550°C 焙烧 $3\ \text{h}$.

2 结果与讨论

2.1 物理表征

图 2 给出准弹性光散射法测得 $\gamma\text{-AlOOH}$ 的粒度分布结果, 可以看出溶胶的粒径集中在 $35\ \text{nm}$ 左右, 图 3 给出了低温氮吸附实验而得到的非担载的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 膜的孔分布结果, 从图中可以看出 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 膜的孔分布很窄, 平均孔径在 $4\sim 5\ \text{nm}$ 之间, 孔隙率为 50%, 比表面为 $320\ \text{m}^2/\text{g}$. 这表明从 SB 粉出发, 能制备出粒径分布均一的 $\gamma\text{-AlOOH}$ 溶胶, 从该溶胶制备出的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 膜

1.3 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合膜的制备

1.3.1 $\gamma\text{-AlOOH}$ 溶胶的制备 将 SB 粉与去离子水混合成所需浓度的 SB 粉悬浊液, 加热至 80°C , 搅拌 $30\ \text{min}$ 左右, 使 Boehmite 粒子充分水合, 在 80°C 搅拌, 回流的条件下, 加入一定量的 $1.6\ \text{mol/L}$ 硝酸, 使 Boehmite 粒子胶溶形成 $\gamma\text{-AlOOH}$ 溶胶, 溶胶的 pH 为 $3\sim 4$. 保持温度为 80°C , 继续搅拌, 回流使胶体陈化, 陈化时间为 $5\ \text{h}$.

1.3.2 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 膜的制备 先向已陈化好的 $\gamma\text{-AlOOH}$ 溶胶加入一定量的增塑剂 PEG 和粘合剂 PVA, 充分搅匀而成为浸涂溶胶, 其

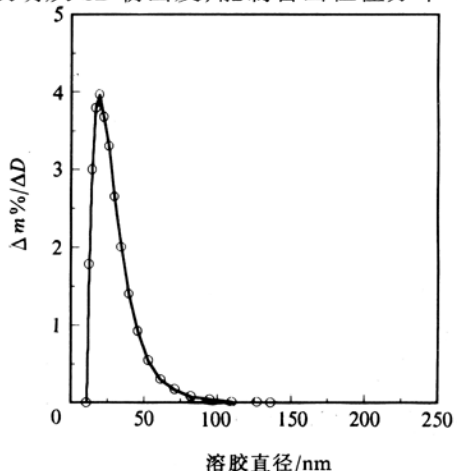


图 2 由 SB 粉而制得的 $\gamma\text{-AlOOH}$ 溶胶胶粒大小分布

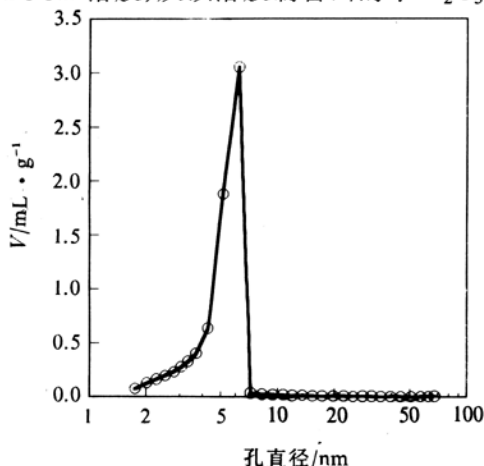


图 3 由 SB 粉制得的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 非担载膜孔分布

的结构参数与用醇盐出发而得的 γ - Al_2O_3 膜的结构参数差不多,只不过前者的平均孔径略大于后者的平均孔径。图4给出了形成的 γ - Al_2O_3 复合膜 SEM 照片,从照片上可以看出 γ - Al_2O_3 粒子大小均一,均匀的堆积在一起,也没有发现表面有针孔和裂缝的形成。

2.2 用气体渗透法检验 γ - Al_2O_3 顶膜的完整性

由于电镜照片只能获得 γ - Al_2O_3 膜很小部分的信息,无法证明整个 γ - Al_2O_3 膜上是否存在针孔和裂缝,因此用其它的方法来检验膜的完整性是十分必要的,我们用气体渗透法来检验整个 γ - Al_2O_3 膜完整性。

2.2.1 理论准备

气体通过膜的渗透率定义如下:

$$J = \frac{F}{\Delta P \cdot S}, \quad (1)$$

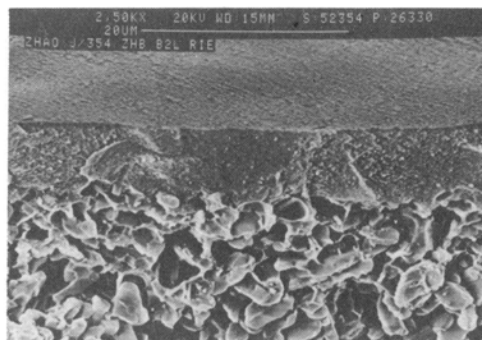


图4 γ - Al_2O_3 复合膜的 SEM 照片

式中 F 为气体通过膜的流量, S 为膜的面积, ΔP 为膜两侧的气体压力差。气体透过多孔介质,如果气体分子与多孔膜孔表面没有吸附等相互作用,则气体透过膜主要有两种机理:粘性流和努森扩散,当气体分子的平均自由程小于膜的平均孔径时,气体以粘性流(Poiseuille)方式透过多孔膜,当气体分子的平均自由程远大于膜的平均孔径时,气体以努森扩散的方式通过膜,当气体分子的平均自由程与膜的平均孔径接近时,两种渗透机理同时存在,其渗透率表达式^[8]如下:

$$J = A + BP_m, \quad (2)$$

其中 A, B 是与气体的结构常数(如分子量、分子直径)及膜结构常数等有关的常数。

考虑到我们使用的底膜的平均孔径为 $0.1 \sim 0.3 \mu\text{m}$, 气体通过膜时的渗透率应该包括粘性流和努森扩散流两部分,因此由(2)式可知,如果以渗透率对平均压力作图,与 Y 轴的截距是努森扩散渗透率,剩下的为粘性流贡献,如图5(a)。

对于 γ - Al_2O_3 复合膜来说,由于 γ - Al_2O_3 顶膜的孔径很小(在 $4 \sim 5 \text{ nm}$ 之间),在室温和低压下,气体通过顶膜应该是 99% 以上是努森扩散,流这意味着顶膜渗透率与平均压力无关,然而如果在顶膜存在裂缺或针孔,粘性流贡献就会存在,在这种情况下,顶膜渗透率将随平均压力而变化,如图5(b)所示,因此,顶膜渗透率是否随平均压力而变化可以作为顶膜是否存在裂缺的依据。

然而,虽然底膜和 γ - Al_2O_3 复合膜的渗透率可以直接通过膜的渗透实验得出,但是顶膜的渗透率无法直接从实验中测得,我们可以通过下列步骤计算 γ - Al_2O_3 顶膜的渗透率。

γ - Al_2O_3 复合膜膜层结构示意图,如图6所示。图中 P_h 是原料侧的绝对压力, P_l 是渗透侧的压力, P_i 是顶膜与底膜界面之间压力。

对整个膜来说

$$J_m = \frac{F}{\Delta P \cdot S} = \frac{F}{(P_h - P_l) \cdot S} = A_m + \frac{1}{2} B_m \cdot (P_h + P_l), \quad (3)$$

对底膜则有:

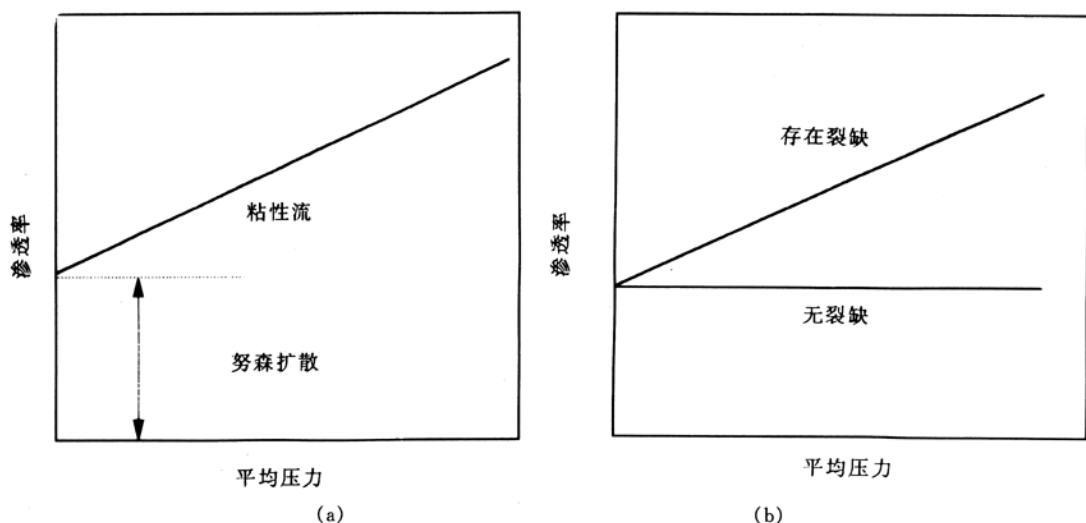


图 5 努森扩散和粘性流对渗透率的贡献(a)及裂缺的存在与否对膜渗透率的影响(b)

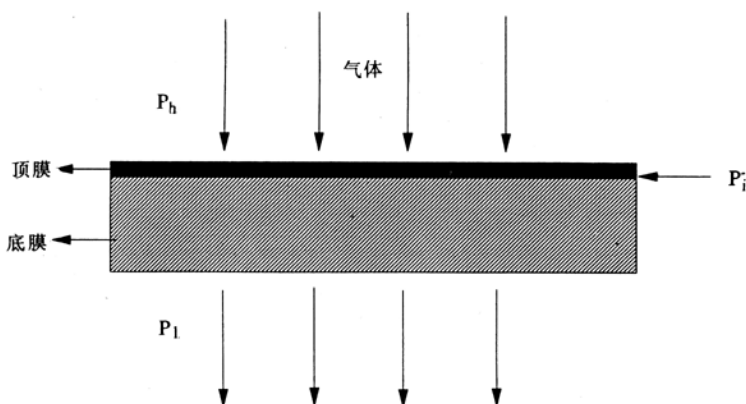


图 6 气体透过 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合膜的结构示意图

$$J_{\text{sup}} = A_{\text{sup}} + \frac{1}{2} B_{\text{sup}} \cdot (P_i + P_l) = \frac{F}{(P_h - P_l) \cdot S} \quad (4)$$

由(3)、(4)式得一元二次方程:

$$\frac{1}{2} B_{\text{sup}} P_i + A_{\text{sup}} P_i - A_{\text{sup}} P_l - \frac{1}{2} B_{\text{sup}} P_l^2 - D = 0, \quad (5)$$

其中 $D = [A_m + \frac{1}{2} B_m \cdot (P_h + P_l)] \cdot (P_h - P_l)$.

解方程(5)得:

$$P_i = \frac{-A_{\text{sup}} + \sqrt{A_{\text{sup}}^2 + 2B_{\text{sup}}(A_{\text{sup}}P_l + \frac{1}{2}B_{\text{sup}}P_l^2 + D)}}{B_{\text{sup}}} \quad (6)$$

在一定的平均压力下, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 顶膜的渗透率为:

$$J_{\text{TL}} = \frac{F}{(P_h - P_l) \cdot S} \quad (7)$$

由实验测得 F , 由(6)式求出相应的 P_l 再由式(7)求出 J_{TL} , 改变 P_h 和 P_l , 可得在不同的平均压力(即 $(P_h + P_l)/2$)下顶膜的渗透率 J_{TL} , 并且由 J_{TL} 对平均压力作图, 根据 J_{TL} 随平均压力变化的情况来判断顶膜的完整性。

2.2.2 气体渗透实验 我们用 N_2 气作为渗透气, 气体压差 $\Delta P = P_h - P_l = 20 \text{ kPa}$ 保持不变。

图7给出了底膜、膜及浸涂1次后的顶膜的 N_2 渗透率随平均压力的变化, 发现1次浸涂的顶膜 N_2 渗透率随着平均压力而增大, 说明了顶膜还存在着裂缺, 图8给出了底膜, 经2次浸涂后的膜以及顶膜随平均压力变化的情况, 发现顶膜的渗透率并不随压力增加而改变, 因此可以认为已在底膜上形成了完整的顶膜。Burggraaf 等人^[9]认为由于底膜的表面与溶胶粒子大小相比是粗糙的, 有时经1次浸涂形成的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 膜还存在裂缝或针孔, 经多次浸涂-焙烧循环, 可以弥补顶膜上已存在的缺陷, 这与我们的实验结果是一致的。

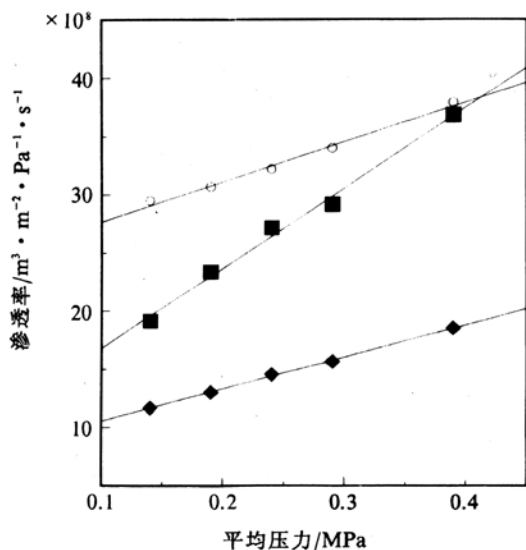


图7 平均压力对底膜, 经1次浸涂的顶膜及复合膜的氮气渗透率的影响

■示底膜, ◆示1次复合膜, ○示1次顶膜

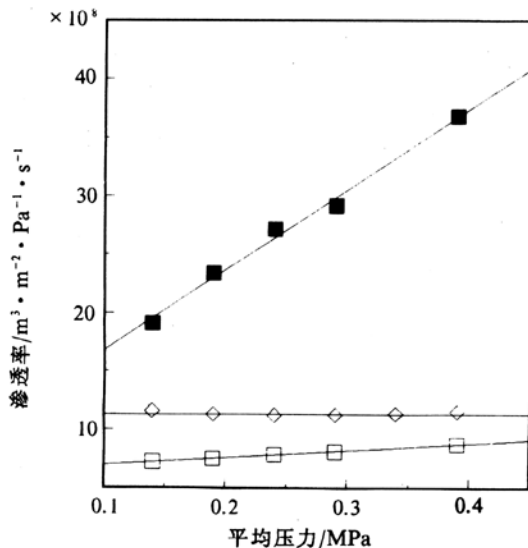


图8 平均压力对底膜, 经2次浸涂的顶膜及复合膜的氮气渗透率的影响

□示2次复合膜, ◇示2次顶膜, ■示底膜

3 结论

从商业 SB 粉出发, 经过解胶、陈化等过程可以获得稳定的 $\gamma\text{-AlOOH}$ 溶胶, 溶胶粒子大小分布较均一, 集中在 35 nm 左右, 用这种溶胶可以在平均孔半径为 $0.1 \sim 0.3 \text{ mm}$ 的多孔陶瓷底膜上经过2次浸涂而形成完整的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 顶膜, 该膜的平均孔径小于 5 nm , 因此用商业 SB 粉代替醇盐制备 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合膜是可行的。

参 考 文 献

- supports. J Membrane Sci, 1991, 55:199~225
- 2 Lange R S A, Hekkink J H A, Keizer K *et al.* Formation and characterization of supported microporous ceramic membranes prepared by sop-gel modification techniques. J Membrane Sci, 1995, 99:57~75
 - 3 Leenaars A F M, Keizer K, Burggraaf A J. The preparation of and characterization of alumina membrane with ultrafine pores Part 1. Microstructural investigation non of supported membrane. J Mater Sci, 1985, 19:1 077
 - 4 Larbot A, Fabre J P, Guizard C *de al.* Inorganic membranes obtained by sol-gel technique. J Membrane Sci, 1988, 39:203
 - 5 Gieselmann M J, Anderson M A, Moosemiller M D *et al.* Physico-chemical properties of supported and unsupported γ -Al₂O₃ and TiO₂ ceramic membrane. Sep Sci Tech, 1988, 12:213
 - 6 Yoldas B E. Alumina gels that form porous transparent alumina. J Mater Sci, 1975, 10:1 856
 - 7 Tepstra R A, Bonekamp B C, Veen H M *et al.* Preparation and properties of tubular ceramic Al₂O₃ membrane for gas separation. Sei Ceramics, 1987, 14:557
 - 8 Row R L, Carrano S A, JdeBethune A *et al.* Gas and vapor permeability. J Colloid Interface Sci, 1971, 37:242
 - 9 Leenaars A F M, Burggraaf A J. The preparation and characterization of alumina membrane with ultrafine pores. J Colloid Interface Sci, 1985, 105:27