

文章编号: 1000-2278(2010)04-0576-05

SiO₂-TiO₂ 复合膜的制备及表征

陈方方¹ 同帜¹ 李大川² 雷弢¹

(1、西安工程大学环境与化学工程学院, 陕西 西安 710048 2、陕西省现代建筑设计研究院, 陕西 西安 710048)

摘要

以正硅酸乙酯和钛酸丁酯为原料,用溶胶-凝胶法制备 SiO₂-TiO₂ 复合膜。采用 TG-DTG、FT-IR 和 AFM 等测试技术对膜的热稳定性、凝胶膜热处理前后的结构变化和复合膜的表面微观形貌进行表征。实验结果表明:分级干燥或者保持 65% 相对湿度的直接干燥可以得到无裂纹的凝胶膜;复合膜的热稳定较好,600℃ 以后没有明显的质量损失;焙烧过程中,不同升温区间采用不同的升温速率,以防止膜开裂;复合膜在制备过程中形成了 Si-O-Ti 键,经烧结后 Si-O-Ti 键位置没有发生明显位移;原子力显微镜分析表明,膜表面完整无缺陷,干燥和烧结时,体系内的有机物和水分挥发,在体系内造成了丰富的孔道结构,薄膜平均孔径约为 50 nm。

关键词 SiO₂-TiO₂ 复合膜 溶胶凝胶 制备 表征

中图分类号:TQ174.75 文献标识码:A

1 引言

膜生物反应器(MBR)作为一种新型高效的废水生物处理技术,具有污染物处理效率高、出水水质好且运行费用低等优点。印染废水中含染料等多种难生物降解的有机物,因此应用 MBR 工艺处理印染废水时膜污染比较严重^[1]。尤其是目前应用较多的有机膜较易受污染、机械强度差且使用寿命短。而相比之下,无机陶瓷膜由于具有优良的热、化学稳定性,可以满足高温和酸碱性等条件比较苛刻的场合,其制备受到世界各国的关注^[2-4]。无机膜的制备方法有多种,其中溶胶-凝胶法^[5]是制备无机膜的一种重要方法。目前,Al₂O₃^[6]、SiO₂^[7]、ZrO₂^[8]、TiO₂^[9]等单组分氧化物无机膜的制备、应用研究已经取得了丰硕的成果,而复合薄膜的制备尚不多见。要得到具有丰富表面特性的陶瓷薄膜^[10],复合膜的制备是最有效的途径之一。由于二氧化钛能够在紫外光的激发下,产生光生空穴和光生电子,能够将空气或水中的微量有机物完全矿化,从而完全消除污染。通过在氧化硅中加入氧化钛,在

其表面发生相互作用,改变二氧化钛的带隙能量,提高复合膜的光催化效率、催化活性以及对目标降解物的选择性^[11]。本工作用溶胶-凝胶法制备 SiO₂-TiO₂ 体系多孔陶瓷膜,目的是利用 TiO₂ 的催化性能来提高复合膜的抗污染性,并对膜的热稳定性、结构及形貌进行了初步的研究。

2 实验部分

2.1 膜的制备

根据溶胶-凝胶过程,以正硅酸乙酯(TEOS)为原料,将 TEOS 加入一定比例的无水乙醇中,强烈搅拌 10min 后升温至 70℃,再加一定量的 H₂O 和 1mol/L 的 HCl,回流搅拌 4h 后,即得稳定透明的 SiO₂ 溶胶。

以钛酸丁酯为原料,按一定比例将钛酸丁酯逐滴加入 1/3 无水乙醇中搅拌形成 A 液,在另 2/3 体积无水乙醇中依次加入冰醋酸,去离子水形成 B 液。最后将 A 液逐滴加入 B 液中,于 60℃ 搅拌 3h 即得稳定透明的 TiO₂ 溶胶。

收稿日期 2010-07-08

基金项目 陕西省科技厅工业攻关项目(2009K06-27)

通讯联系人 同帜, E-mail: tongzhi63@Yahoo.com.cn

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

按照 SiO_2 与 TiO_2 摩尔比分别为 1:1、1:2、1:3、1:4、3:1、3:2、2:1 的比例将陈化 24h 的 SiO_2 溶胶和 TiO_2 溶胶在室温和强烈搅拌状态下使其均匀混合,其间加入 1mol/L 的 HCl 调节 pH 于 2.0~3.0 之间,搅拌 3h 后,加入一定量的成膜助剂 N,N-二甲基甲酰胺(DMF),继续搅拌 1h,即得复合溶胶。将复合溶胶陈化 24h 后倒入培养皿中干燥,即得干凝胶。将干凝胶揭起放入马弗炉中,以一定的热处理制度烧结即得无支撑体的 SiO_2 - TiO_2 复合膜。根据成膜状况发现 SiO_2 : TiO_2 =1:1 的膜机械强度及性能较其他配比的效果好,所以决定用 SiO_2 : TiO_2 =1:1 的膜进行各参数表征。

2.2 样品的表征

TG-DTG 表征 用瑞士 Mettler-Toledo 公司生产的 TGA/SDTA 851e 型热重分析仪对复合干凝胶进行热分析,在 N_2 气氛中,升温速度为 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,测量温度范围为 20~800 $^\circ\text{C}$ 。

FI-IR 表征 用美国 ThermoElectron 公司生产的 Nicolet 5700 型红外光谱分析仪,溴化钾压片对样品进行结构分析。

原子力显微镜 (AFM) 表征:通过美国 Digital Instruments 公司生产的 NanoScope III a 型原子力显微镜观察复合膜的微观结构及表面形貌。

3 结果与讨论

3.1 干燥过程对复合膜的影响

湿凝胶内包裹着大量溶剂和水,干燥过程往往伴随着很大的体积收缩,因而很容易引起开裂,防止凝胶在干燥过程中开裂是溶胶-凝胶工艺中至关重要而又较为困难的一环。为此需要严格控制干燥条件。不同的温度对成膜状况的影响如表 1。实验过程中发现,直接干燥的样品很快发生开裂,即使是室温干燥,凝胶膜在宏观上也可见雪花状裂纹,且透明性较差。随着温度升高,开裂越快。这是由于,干燥前期主要发生溶剂的排出,而溶胶粒子表面吸附的水分不能充分排出,其后则需要缓慢干燥,否则容易造成薄膜开裂。而分级干燥制度(80 $^\circ\text{C}$ ~50 $^\circ\text{C}$ ~25 $^\circ\text{C}$) 则可以获得均匀透明且无裂纹的干凝胶膜。

此外,实验过程中还发现,若直接干燥的时候控

制环境气氛保持一定的相对湿度亦能够改善膜层开裂情况。湿度较小时膜层会出现裂纹,当环境气氛相对湿度增加到一定值时裂纹消失,这说明保持环境气氛在一定相对湿度时,恰好能抑制溶剂和水分的快速挥发而补偿因凝胶内层和外层在脱去溶剂和水时所

表 1 不同干燥制度下凝胶的成膜状况

Tab.1 Gel-forming conditions under different drying systems

干燥制度	薄膜状况
室温	半透明、无裂纹
50 $^\circ\text{C}$	透明、微裂
80 $^\circ\text{C}$	透明、碎裂
80 $^\circ\text{C}$ ~50 $^\circ\text{C}$ ~25 $^\circ\text{C}$	透明、无裂纹

产生的应力差,使膜层能较均匀收缩而不至于开裂^[12]。而且还发现,干燥温度越高,要保持膜层不开裂所需的环境相对湿度值要更大。本实验采用 50 $^\circ\text{C}$ 下直接干燥,相对湿度保持 65%则可得到透明无裂纹的干凝胶膜。

3.2 TG-DTG 分析

图 1 是 SiO_2 : TiO_2 =1:1 的复合膜的 TG-DTG 曲线。图中 DTG 曲线上 130 $^\circ\text{C}$ 附近的吸热峰是凝胶表面的醇及吸附水脱去引起的。265 $^\circ\text{C}$ 处的放热峰由于在失重曲线上有明显的失重,所以应该是凝胶中结构水脱去引起的,TG 曲线上显示约 65% 的重量损失。455 $^\circ\text{C}$ 处的吸热峰由于在失重曲线上也有明显的失重,所以可以判断这一放热峰应该是 DMF 等有机物的热分解造成的。600 $^\circ\text{C}$ 附近的放热峰由于此时失重曲线基本上是平坦的无失重,所以可以认为此峰是一析晶峰。在 650 $^\circ\text{C}$ 以后复合膜没有明显的热效应,呈一条水平直线,说明复合膜的热稳定性比较好。

3.3 焙烧过程中升温速率对复合膜的影响

许多研究表明,热处理的升温速度过快,可引起膜内温度梯度过大,这是造成薄膜开裂的一个重要原因,因此有必要控制薄膜热处理的升温速率。为此,实验根据 TG-DTG 曲线显示的凝胶干燥过程,比较了各温度段不同升温速率对薄膜开裂的影响,其结果如表 2。

从表 2 可以看出,升温初期只有以比较小的速率

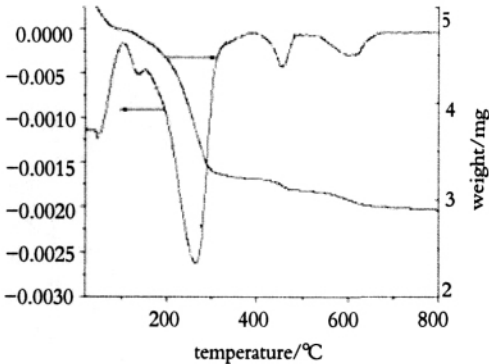


图 1 复合膜($\text{SiO}_2:\text{TiO}_2=1:1$)的 TG-DTG 图
Fig.1 TG and DTG of composite membranes
($\text{SiO}_2:\text{TiO}_2=1:1$)

缓慢升温，才能避免裂纹的出现。因为从室温到 275℃ 段是脱去物理吸附水和结合水的主要阶段，水分蒸发会产生很大的应力，必须缓慢升温才能控制水分的蒸发速度，使膜层的应力变化均匀。在 275℃ 以上，即使 1℃/min 的升温速率膜层也不会开裂，这是因为在升温后期，凝胶膜层内的溶剂和物理吸附水以及结合水已基本除去，可适当提高升温速率，缩短焙烧时间。

3.4 复合膜的 IR 分析

为了得到完整无裂纹的薄膜，涂膜后干燥烧结是一重要工序。经 TG-DTG 分析表明，升温烧结时于 130℃、260℃ 附近升温速率要慢，于 600℃ 下保温 3h，处理后进行红外分析，考察其结构变化。图 2 是 $\text{SiO}_2:\text{TiO}_2=1:1$ 复合膜干凝胶状态和 600℃ 下热处理后的红外光谱图。

烧结前的图谱中 3400 cm^{-1} 和 1640 cm^{-1} 处的吸收峰对应于水分子的吸收谱带，前者对应于 O-H 键的伸缩振动，与结构水与游离水有关，而后者是 H-O-H 键的弯曲振动所引起的，与游离水有关。1465 cm^{-1} 附近为 -CH₂ 的变形振动。烧结后，3400 cm^{-1} 和 1640 cm^{-1} 两个位置的吸收峰消失说明烧结后水分失去，1465 cm^{-1} 位置的峰消失说明烧结后干凝胶中的有机物 DMF 挥发。烧结后有 3 个主要特征峰，即 1080 cm^{-1} 、950 cm^{-1} 、460 cm^{-1} ，其中 1080 cm^{-1} 是 Si-O 四面体的振动谱带，460 cm^{-1} 是 Ti-O 键弯曲震动吸收引起的，950 cm^{-1} 附近的吸收峰是 Si-O-Ti 键和

表 2. 升温速率对复合膜开裂的影响

Tab.2 Effect of heating rate on membrane characteristics

温度 /℃	升温速率/℃·min ⁻¹	试样
20~100	0.25	不开裂
	0.5	轻微开裂
	1	严重开裂
100~275	0.25	不开裂
	0.5	不开裂
	1	轻微开裂
275~600	0.25	不开裂
	0.5	不开裂
	1	不开裂

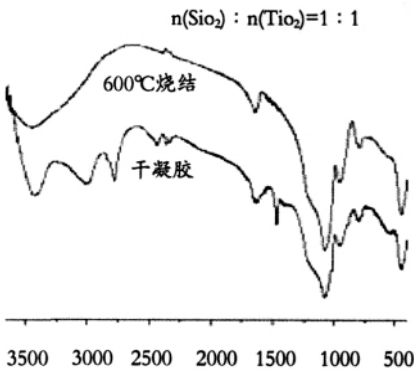


图 2 烧结前后复合膜的红外光谱图
Fig.2 IR spectra of composite membranes before and after sintering

Si-OH 引起的，说明 Ti 原子进入 Si-O 四面体结构中，可以推断氧化钛已成功的与氧化硅结合，形成了硅钛复合膜。经烧结后 Si-O-Ti 键位置没有发生明显位移。

3.5 复合膜表面形貌分析

用 AFM 对 $\text{SiO}_2:\text{TiO}_2=1:1$ 于 600℃ 处理后的复合膜进行了表面形貌表征，结果如图 3 所示。从(b)中可以看出复合膜的内部结构较为均匀，这说明 Si-O 与 Ti-O 网格结构结合较好，并没有因 TiO_2 溶胶的加入而破坏膜的内部结构。由(a)可以看出膜表面有明显的色差，其中颜色较亮的部分为膜中突起部分，深色为凹下部分。在 5μm 范围内，复合膜有较高的孔隙率，孔径分布比较均匀。这是因为复合溶胶在

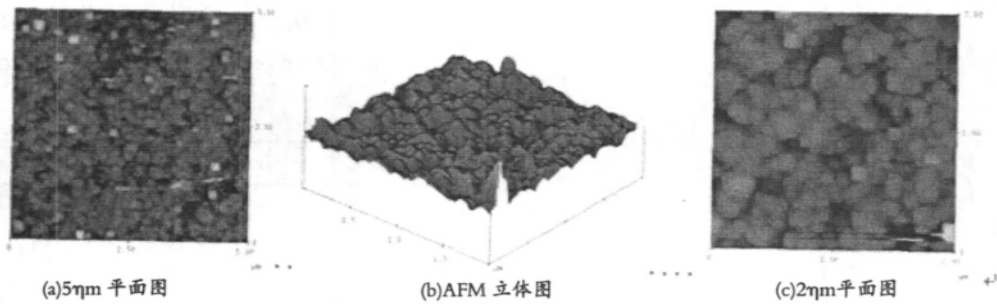


图 3 复合薄膜 AFM 表面微观形貌

Fig.3 AFM surface morphology of composite membranes

烧结过程中,体系内的有机物和水分挥发时,在体系内造成了丰富的孔道结构,颗粒间隙或相间隙形成了薄膜的微孔。假定孔隙为圆形,通过 Image J 软件对(c)进行图像分析,随机选取 6 个孔区进行计算。其面积分别为 2559nm^2 、 1754nm^2 、 1834nm^2 、 2083nm^2 、 2096nm^2 、 1613nm^2 ,得出孔径分别为 57.095nm 、 47.269nm 、 48.335nm 、 51.512nm 、 51.673nm 、 45.329nm 。平均孔径为 50.202nm 。

4 结 论

(1) 采用分级干燥或直接干燥保持相对湿度为 65% 的环境气氛下可得到透明无裂纹的干凝胶膜; TG-DTG 分析结果表明复合膜的热稳定性较好, 600°C 以后复合膜没有明显的质量损失。合理地选择烧结条件是提高成膜质量的重要因素,为防止膜的开裂, $20^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ 采用 $0.25^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率, $100^\circ\text{C} \sim 275^\circ\text{C}$ 采用 $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率, 275°C 以后采用 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率,在 600°C 保温 3h 后降至常温,将获得较理想的 SiO_2 - TiO_2 复合膜。

(2) 在复合过程中, SiO_2 与 TiO_2 组分之间发生化学反应生成新的物相。红外分析结果表明,在凝胶的热处理过程中,复合膜的结构未发生明显的变化,经烧结后 Si-O-Ti 键位置没有发生明显位移。

(3) 薄膜的 AFM 表面形貌说明此种方法制备的薄膜表面均匀平整,有较高的孔隙率,并且孔径分布较均匀,所得平均孔径约为 50nm 。

参 考 文 献

- 1 全攀瑞,朱振亚,王琼瑶.MBR 处理印染废水的膜污染及清洗研究.中国给水排水,2006,22(5):106~108
- 2 Anderson M. A., Gieselmann M. J. and Xu Q. Titania and alumina ceramic membranes. Membrane Science, 1988, 39(3): 243~258
- 3 周健儿,吴汉阳.无机陶瓷分离膜的研究与应用 - 陶瓷分离膜的制备技术.中国陶瓷,1999,35(3):16~19
- 4 Lin Y S. Microporous and dense inorganic membranes: current status and prospective. Separation and Purification Technology, 2001, 25(1): 39~55
- 5 A. Larbot, J. P. Fabre, C. Guizard, et al. Inorganic membranes obtained by sol-gel techniques. Journal of Membrane Science, 1988, 39(3): 203~212
- 6 Ryosuke Takagi, Masayuki Nakagaki, et al. Characterization of the membrane charge of Al_2O_3 membranes. Separation and Purification Technology, 2001, 25: 369~377
- 7 Carl Blanchet, Pascal Joly, Michel Granier, et al. Synthesis and chemical reactivity of semicarbazide-supported silicas. Tetrahedron Letters, 2003, 44: 4191~4194
- 8 Chang J W, Marrero T R and Yasuda H K. Continuous process for propylene/propane separation by use of silver nitrate carrier and zirconia porous membrane. Journal of Membrane Science, 2002, 205: 91~102
- 9 J Brasseur Tilmant, C Pommier, K Chhor, et al. Synthesis of supported TiO_2 membranes using supercritical alcohol. Materials Chemistry and Physics, 2000, 64: 156~165
- 10 曾智强,萧小月,桂治轮等.溶胶-凝胶法制备 Al_2O_3 - SiO_2 陶瓷薄膜的研究.膜科学与技术,1997,17(5):16~20
- 11 余定华,何杰,杨万秀.微波辐射法制备 TiO_2 /丝光沸石薄膜光催化剂的研究.安徽大学学报(自然科学版),2004,28(2): 59~65
- 12 黄剑锋.溶胶-凝胶原理与技术.北京:化学工业出版社,2005:133~135

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ COMPOSITE MEMBRANES

Chen Fangfang¹ Tong Zhi¹ Li Dachuan² Lei Tao¹

(1.School of Environmental and Chemical Engineering,Xi'an Polytechnic University, Xi'an Shanxi 710048, China ; 2.Shanxi Modern Architecture Design and Research Institute,Xi'an Shanxi 710048, China)

Abstract

$\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ composite membrane was prepared by sol-gel process using tetraethoxy silicone (TEOS) and tetrabutyl titanate (TBOT) as raw materials. The thermal stability, the structural transformation before and after heat treatment, the surface morphology of composite membrane were characterized by TG-DTG, FT-IR and AFM, etc. The results showed that gradual drying or directly drying keeping 65% relative humidity can get gel film without crack; the composite membrane's thermal stability was good, there was no significant quality loss after 600°C; in the process of sintering, the different temperature range should use different heating rates, in order to prevent membrane cracking; during the preparation process, Si-O-Ti bond formed, and the position didn't move obviously. Atomic force microscopy analysis showed that the membrane surface was in its integrity with no defects, the volatilization of the organic compounds and water within the system formed a rich pore structure, and the membrane pore size was about 50 nm.

Keywords $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ composite membrane, sol-gel, preparation, characterization