

研究论文

# $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 中孔陶瓷膜的制备及表征

漆 虹, 邢卫红, 范益群

(南京工业大学膜科学技术研究所, 材料化学工程国家重点实验室, 江苏 南京 210009)

**摘要:** 以粒径为 0.3~0.4  $\mu\text{m}$  的  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  为原料, 通过悬浮液真空抽吸法, 制备出平均孔径约为 70 nm 的完整无缺陷的片状  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  支撑体; 以仲丁醇铝为前驱体, 采用颗粒溶胶路线制备出稳定的 Boehmite 溶胶, 以此溶胶采用浸浆法, 在制备的  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  支撑体上制备出完整无缺陷的  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  中孔膜, 并考察了烧成温度对  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  中孔膜性能的影响。结果表明, 本文制备出的  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜的孔径约为 3 nm, 对 PEG 的截留分子量为 2800~5300, 纯水渗透通量为 11.5~25.9  $\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$  [ $7.6 \times 10^5$  Pa, (14  $\pm$  1)]。说明在孔径为 70 nm 左右的载体上直接制备孔径为 3 nm 的完整的中孔膜是可行的。

**关键词:** 中孔陶瓷膜;  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 溶胶-凝胶法

中图分类号: TQ 028.5

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157(2009)10-2628-05

## Preparation and characterization of mesoporous $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ membranes

QI Hong, XING Weihong, FAN Yiqun

(State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, Membrane Science and Technology Research Center, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, Jiangsu, China)

**Abstract:** Starting from alumina with particle size of 0.3–0.4  $\mu\text{m}$ , disk  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  supports were prepared via colloidal filtration with a mean pore size of ca 70 nm as determined by Hg intrusion method. The polished supports with mirror-like surface were used for mesoporous membrane preparation. A stable Boehmite sol with a mean particle size of about 20 nm was successfully synthesized with aluminium sec-butoxide (ALSB) as a precursor through particle colloidal sol-gel route. Defect-free  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  mesoporous membranes with pore size of ca 3 nm superimposed on the disk  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  supports were then prepared by dip-coating with the Boehmite sol and subsequently calcined in a temperature range of 400–800 °C. The molecular weight cut-off (MWCO) for PEG and the flux for pure water of these membranes are 2800–5300 and 11.5–25.9  $\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$  [ $7.6 \times 10^5$  Pa, (14  $\pm$  1)], respectively, which confirms the integrity of the mesoporous membranes. The results presented in this paper provide a feasible method for the preparation of defect-free mesoporous membranes with a pore size of about 3 nm directly by coating onto macroporous  $\text{Al}_2\text{O}_3$  support with a pore size of about 70 nm.

**Key words:** mesoporous ceramic membranes;  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; sol-gel method

### 引 言

自从 20 世纪 80 年代多孔陶瓷膜首先在法国工

业化应用以来, 其耐高温、耐酸碱以及机械强度高  
等优异性能逐渐被工业界接受并已在液体分离领域  
得到了广泛应用。当前, 随着世界范围对过程工业

2009-02-13 收到初稿, 2009-03-28 收到修改稿。

联系人: 范益群。第一作者: 漆虹 (1974—), 男, 副研究员。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (20906047); 国家重点基础研究发展计划项目 (2009CB623400); 南京市留学回国人员基金项目。

Received date: 2009-02-13.

Corresponding author: Prof. FAN Yiqun, yiqunfan@njut.edu.cn

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (20906047) and the National Basic Research Program of China (2009CB623400).

节能减排技术需求的日益提高, 微孔陶瓷膜(孔径  $< 2 \text{ nm}$ , IUPAC) 应用于纳滤(膜孔径  $1 \sim 2 \text{ nm}$ )、渗透汽化(膜孔径约为  $1 \text{ nm}$ ) 和气体分离(膜孔径  $< 1 \text{ nm}$ ) 过程已成为多孔陶瓷膜领域的研究热点和未来重要的发展方向之一<sup>[1-2]</sup>。

与相应孔结构的已部分工业化的微孔有机膜相比, 微孔陶瓷膜的制备难度很大, 目前世界上只有德国 Inopor 公司<sup>[3]</sup> 实现了微孔陶瓷膜(孔径约  $1 \text{ nm}$  左右) 的工业化生产。造成这一现状的主要原因有两方面: 一是目前微孔陶瓷膜所用的支撑体(一般为非对称结构, 顶层孔径为  $50 \sim 100 \text{ nm}$ ) 的工业化制备技术为国外少数几个大公司所掌握, 文献关于微孔陶瓷膜的研究多采用上述商品化的支撑体, 直接在其上制备微孔膜<sup>[4-5]</sup>; 二是微孔陶瓷膜的制备通常采用平均孔径为  $1 \sim 5 \mu\text{m}$  的载体为支撑体, 通过  $2 \sim 3$  层过渡制备孔径为  $50 \sim 100 \text{ nm}$  的膜层, 最后在该膜层上制备孔径  $< 2 \text{ nm}$  的微孔膜。由于陶瓷膜的制备过程一般要经过涂膜-干燥-焙烧过程, 这就导致采用上述传统方法至少要制备 5 层膜才能最终得到孔径小于  $2 \text{ nm}$  的微孔膜(如图 1<sup>[6]</sup> 所示), 给微孔膜的制备和工业化应用带来很大难度。为了解决这一问题, 文献 [7] 采用以孔径为  $100 \text{ nm}$  左右的支撑体为载体, 通过一层过渡, 最终制备出孔径小于  $2 \text{ nm}$  的微孔气体分离膜(如图 2 所示的 2 层结构)。这样不仅可以降低微孔膜的制备难度, 而且可以大幅度降低其制备成本。因此, 本文借鉴这一思路, 采用悬浮液抽吸法制备孔径约为  $100 \text{ nm}$  的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  支撑体。关于 Boehmite 溶胶合成的文献报道较多, 合成相对简单, 且采用该溶胶制备出的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  膜具有典型的中孔性质。因此, 本文以仲丁醇铝(aluminium *sec*-butoxide, ALSB) 为前驱体, 采用颗粒溶胶路线制备出 Boehmite 溶胶, 最后采用浸浆法(dip-coating) 制备  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  中孔膜。重点考察采用这一思路制备出的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  中孔膜的完整性、渗透性能和对 PEG 的截留性能, 为后续孔径小于  $2 \text{ nm}$  的微孔膜的制备奠定基础。

## 1 实验部分

### 1.1 片状 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 支撑体的制备

将平均粒径约为  $0.3 \mu\text{m}$  的高纯氧化铝粉体(A KP-30, 日本住友公司), 与一定量的去离子水混合, 调节溶液的 pH 值, 得到稳定的氧化铝悬浮

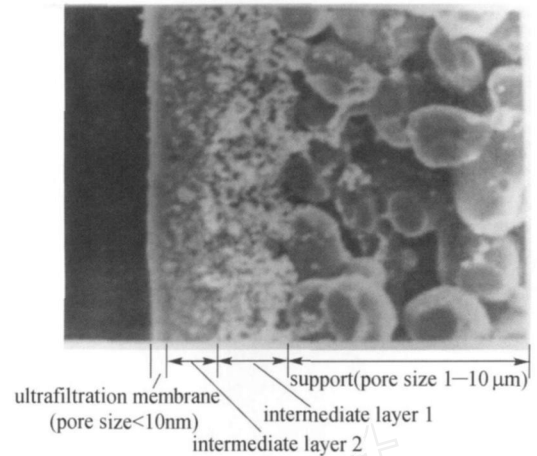


图 1 具有 4 层结构的  $\text{TiO}_2$  中孔膜  
Fig. 1 4-layered  $\text{TiO}_2$  mesoporous membrane

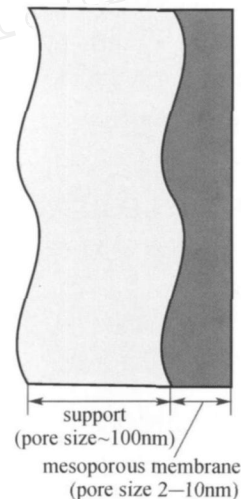


图 2 具有 2 层结构的中孔陶瓷膜示意图  
Fig. 2 Schematic diagram of 2-layered mesoporous ceramic membrane

液。将上述悬浮液通过真空抽吸法抽吸  $3 \sim 5 \text{ h}$  得到厚度约为  $3 \text{ mm}$  的支撑体湿坯, 湿坯经过干燥后, 在程序控温电炉(英国 Carbolite 公司)中大于  $1000$  的条件下烧成, 烧成后的支撑体通过试样抛磨机(Phoenix 4000, 德国 Buehler 公司)抛光后得到直径为  $42 \text{ mm}$ 、厚度为  $2.5 \text{ mm}$  的片状支撑体<sup>[8]</sup>。

### 1.2 Boehmite 溶胶和片状 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中孔膜的制备

以仲丁醇铝为前驱体, 通过颗粒溶胶路线制备出稳定的 Boehmite 溶胶<sup>[8]</sup>。将 1.1 节中制备出的片状  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  支撑体, 通过浸浆法, 制备出  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  中孔膜。制备出的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  中孔膜在一定温度和湿度下干燥后, 在程序控温电炉(英国 Carbolite 公司)中  $400$ 、 $500$ 、 $600$ 、 $700$ 、 $800$  温度下烧成, 烧成后的膜分别以  $\gamma\text{-400}$ 、 $\gamma\text{-500}$ 、 $\gamma\text{-600}$ 、

-700 和 -800 表示。

### 1.3 Boehmite 溶胶和片状 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中孔膜的表征

片状支撑体的孔结构(孔隙率、平均孔径及孔径分布)采用压汞仪(Poremaster, GT-60, Quantachrome Instruments, USA)测定。Boehmite 溶胶的粒径分布采用动态光散射法(Malvern 3000HSA 粒度化, 英国马尔文公司)测定。采用片状陶瓷膜终端过滤装置测定不同烧成温度下制备的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  中孔膜的纯水渗透通量和截留分子量。以截留分子量来判断  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  中孔膜的完整性。截留分子量的测定方法如下: 用相对分子质量分别为 600、1500、4000 和 10000 的聚乙二醇(PEG, Alfa Aesar 公司)配制成浓度为  $3\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  的溶液, 控制原料液侧压力为  $7.6\times 10^5\text{ Pa}$ , 温度  $(14\pm 1)$ , 在  $200\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$  搅拌转速下进行过滤实验, 过滤过程稳定 1 h 后, 取一定量的原料液和渗透液, 采用凝胶渗透色谱(GPC, 美国 Waters 公司)分析膜的截留性能。采用场发射扫描电子显微镜(FESEM, LEO1550, LEO Electron Microscopy Ltd.)观察  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  和  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  中孔膜的表面和断面形貌。

## 2 结果与讨论

### 2.1 片状 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 支撑体的性能

表 1 是采用压汞法测定的片状支撑体的孔结构性能。从表中可以看出, 采用悬浮液真空抽吸法制备的片状支撑体的孔隙率约为 30%, 平均孔径约为 70 nm, 孔径分布很窄, 大都集中在 40~100 nm 之间, 如图 3 所示。图 4 是片状支撑体的断面 FESEM 照片。从图 4 可以看出, 氧化铝颗粒形状呈球形或亚球形, 颗粒大小非常均一, 尺寸基本在 0.3~0.4  $\mu\text{m}$  之间, 颗粒之间存在烧结颈部。

表 1 片状支撑体的性能

Table 1 Properties of disk supports prepared via colloidal filtration method

Porosity/ %	Mean pore size/ nm	Range of pore size/ nm
29.6	ca. 70	40—100

### 2.2 Boehmite 溶胶的粒径分布

图 5 是以仲丁醇铝为前驱体, 采用颗粒溶胶路线制备出的 Boehmite 溶胶的粒径分布。从图中可以看出, Boehmite 溶胶中粒子的粒径分布在 5~90

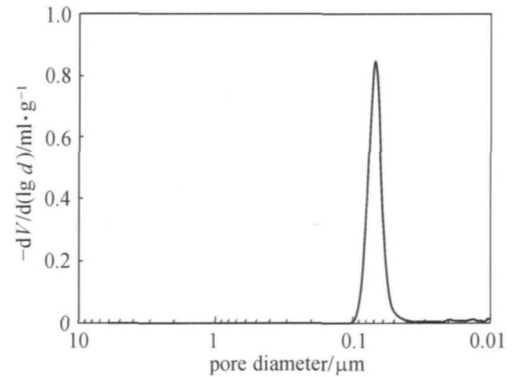


图 3 片状  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  支撑体的孔径分布

Fig. 3 Pore size distribution of disk macroporous  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  supports prepared via colloidal filtration method

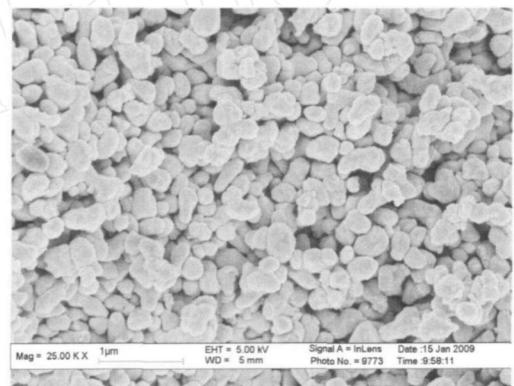


图 4 片状  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  支撑体的断面 FESEM 照片

Fig. 4 Cross section FESEM photo of disk  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  supports prepared via colloidal filtration method

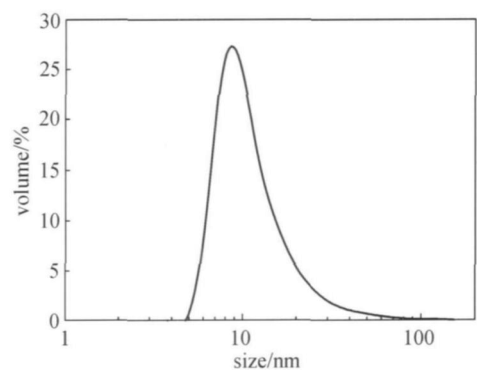


图 5 Boehmite 溶胶的粒径分布

Fig. 5 Particle size distribution of Boehmite sol prepared by using ALTSB as precursor

nm, 平均粒径在 10~20 nm。从外观看, 本文合成出的 Boehmite 溶胶呈淡蓝色, 具备胶体的性质, 且放置时间超过 1 个月, 溶胶依然呈淡蓝色。

### 2.3 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中孔膜的性能

2.3.1 不同烧成温度下膜的纯水通量 图 6 是在

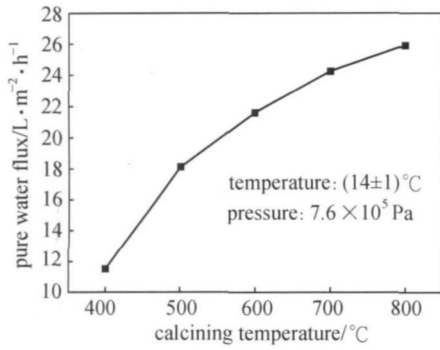


图 6 不同烧成温度下片状  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  中孔膜的纯水渗透通量

Fig. 6 Pure water flux of disk mesoporous  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  membranes calcined at various temperature

不同烧成温度下制备的  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  中孔膜的纯水渗透通量。从图中可以看出, 在压力为  $7.6 \times 10^5 \text{ Pa}$ , 温度为  $(14 \pm 1)$  条件下, 随着烧成温度的提高,  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜的纯水渗透通量逐渐增大, 从 400 时的  $11.5 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$  增大到 800 时的  $25.9 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 。这可能是由于随着烧成温度的升高, 膜的孔径和膜微结构发生变化而导致的。从图中还可以看出, 随着烧成温度的提高,  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜纯水渗透的增大有逐渐减缓的趋势, 当膜的烧成温度从 400 升高到 500 时, 纯水通量从  $11.5 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$  增大到  $18.1 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ , 而当膜的烧成温度从 700 升高到 800 时, 纯水通量仅从  $24.3 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$  到  $25.9 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 。这说明随着烧成温度的提高, 膜孔径和膜微结构变化的幅度逐渐趋缓。

2.3.2 不同烧成温度下膜的截留性能 图 7 是在不同烧成温度下制备的  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  中孔膜对 PEG 的截留性能。从图中可以看出, 400、500、600、700 和 800 烧成的  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜对 PEG 的截留分子量分别是 2800、3400、3700、4000 和 5300。根据 PEG 尺寸与分子量 ( $M_w$ ) 之间的关系式<sup>[9]</sup>

$$\text{分子半径 (nm)} = 0.0262M_w^{0.5} - 0.03$$

可以计算出对应的膜孔径分别是 2.7、3.0、3.1、3.3、3.8 nm。说明随着烧成温度的升高, 膜的孔径略有增大。同时, 该结果与 Leenaars 等<sup>[10]</sup>的结果一致。证明本文制备的  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  中孔膜是完整、无缺陷的, 采用孔径为 70 nm 左右的支撑体, 直接在其上制备孔径在 3 nm 的中孔膜是可行的。

2.3.3 膜的微观形貌 图 8 是分别在 400 和 800 下烧成的  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜的表面和断面的

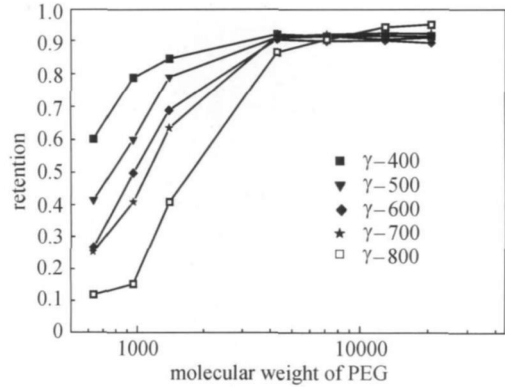


图 7 不同烧成温度下片状  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  中孔膜对 PEG 的截留性能

Fig. 7 Molecular weight cut-off (MWCO) of disk mesoporous  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  membranes calcined at various temperature

FESEM 照片。从图中放大 10 万倍的膜的表面照片可以看出, 400 和 800 下烧成的  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜的表面都非常平整, 构成膜表面的球形  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒大小非常均一, 尺寸在 20~30 nm, 这与图 5 中采用动态光散射法测得的粒子大小基本一致。从  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  中孔膜的断面 FESEM 照片中可以看出, 支撑层和膜层较清晰, 膜层平整, 膜厚度均在约 3  $\mu\text{m}$  左右。在膜的断面 FESEM 照片中, 支撑体层存在部分片状大颗粒和连续状物质, 这可能是由于膜在经过 PEG 溶液截留实验后, 残留了部分 PEG 颗粒在支撑体层而导致的。

### 3 结 论

本文采用悬浮液真空抽吸法制备孔径约为 100 nm 的支撑体, 在此基础上, 尝试直接制备孔径为 2~10 nm 的中孔  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜的可行性, 通过研究得到以下结论。

(1) 以粒径为 0.3~0.4  $\mu\text{m}$  的  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  为原料, 通过悬浮液真空抽吸法, 制备出平均孔径约为 70 nm 的完整无缺陷的片状  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  支撑体。

(2) 以仲丁醇铝为前驱体, 采用颗粒溶胶路线制备出稳定的 Boehmite 溶胶。并采用浸浆法, 以此溶胶在上述支撑体表面制备出完整无缺陷的  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  中孔膜, 膜的孔径约为 3 nm, 对 PEG 的截留分子量为 2800~5300, 纯水渗透通量在  $11.5 \sim 25.9 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$  [ $7.6 \times 10^5 \text{ Pa}$ ,  $(14 \pm 1)$ ]。说明直接在孔径为 70 nm 左右的载体上制备孔径为 3 nm 的中孔膜是可行的。

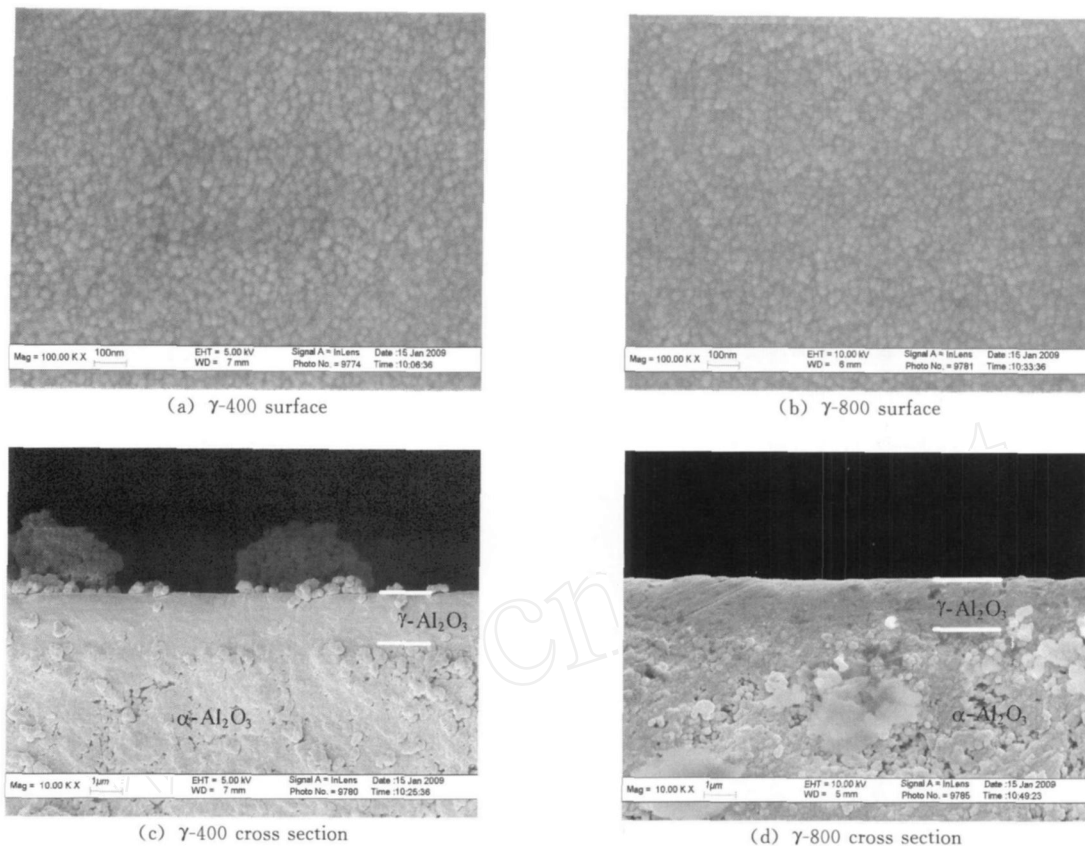


图 8 不同烧成温度下片状  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  中孔膜的表面和断面的微观形貌

Fig. 8 FESEM photos of surface and cross section of disk mesoporous  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  membranes calcined at various temperature

(3) 本文制备出的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  中孔膜不但可以用于温和体系的纳滤过程, 而且可以作为渗透气化和气体分离膜的载体。

## References

- [1] Mallada R, Menéndez M. Inorganic Membranes Synthesis, Characterization and Applications. Amsterdam: Elsevier, 2008: 217-245
- [2] Kanellopoulos N K. Recent Advances in Gas Separation by Microporous Ceramic Membranes. Amsterdam: Elsevier, 2000: 335-372
- [3] [http://www.inopor.com/en/membranes\\_e.html](http://www.inopor.com/en/membranes_e.html)
- [4] Tsai C Y, Tam S Y, Lu Y F, Brinker C J. Dual-layer asymmetric microporous silica membranes. *J. Membr. Sci.*, 2000, 169: 255-268
- [5] Peters T A, Fontalvo J, Vorstman M A G, Benes N E, van Dam R A, Vroon Z A E P, van Soest-Vercammen E L J, Keurentjes J T F. Hollow fibre microporous silica membranes for gas separation and pervaporation synthesis, performance and stability. *J. Membr. Sci.*, 2005, 248: 73-80
- [6] Brinker C J, Scherer G W. Sol-Gel Science: the Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. San Diego: Academic Press, Inc., 1990: 869
- [7] de Vos R M, Verweij H. High-selectivity, high-flux silica membranes for gas separation. *Science*, 1998, 279: 1710-1711
- [8] Nijmeijer A. Hydrogen-selective silica membranes for use in membrane steam reforming [D]. Enschede: University of Twente, 1999: 54, 71-72
- [9] Puhlfür P, Voigt A, Weber R, Morbée M. Microporous  $\text{TiO}_2$  membranes with a cut off < 500 Da. *J. Membr. Sci.*, 2000, 174: 123-133
- [10] Leenaars A F M, Burggraaf A J. The preparation and characterization of alumina membranes with ultra-fine pores ( ): Ultrafiltration and hyperfiltration experiments. *J. Membr. Sci.*, 1985, 24: 261-270