

氧化铝超滤膜的制备及性能*

滕双双^{1,2}, 罗 肖^{1,2}, 王鹏飞^{1,2}, 林玲玲^{1,3}, 洪昱斌³, 丁马太², 何旭敏¹, 蓝伟光^{2,3}

(1. 厦门大学 化学化工学院, 福建 厦门 361005; 2. 厦门大学 材料学院, 福建 厦门 361005;

3. 三达膜科技(厦门)有限公司, 福建 厦门 361022)

摘 要: 由溶胶-凝胶法与水热法相结合, 成功制备了氧化铝超滤膜。利用 SEM、XRD 等表征手段, 研究膜层晶型、粒子形貌、孔径大小及其分布、膜层厚度等的合理调控, 并表征其通量、截留率和耐酸碱性能。结果表明, 水热处理溶胶并于合适温度下烧结, 可有效调控超滤膜膜的晶型和粒子的形貌; 通过分散剂 PEG 合适型号的选择, 可有效调控膜孔径及其分布; 合适的涂膜液浓度并适量的成膜助剂 PVA, 可有效调控膜层厚度并避免其开裂; 当氧化铝呈 α 态时, 超滤膜具有优秀的耐酸碱性能。

关键词: 氧化铝; 超滤膜; 水热; 溶胶-凝胶

中图分类号: TQ028.8

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1001-9731.2013.20.028

1 引 言

孔径 2~50nm 的氧化铝陶瓷超滤膜, 有着机械强度高、化学稳定性好、抗微生物能力强、使用寿命长等特点, 广泛应用于污水处理、海水淡化、饮用水净化、药物浓缩分离等领域^[1,2]。其诸多的制备方法中, 溶胶-凝胶法因无需真空和太高的温度, 且操作简单、工艺易控, 是目前最常用的方法之一^[3]; 然而, 其粒子大小和形貌很难控制。水热法可通过简单实验条件的控制来调控晶粒的大小和形貌, 制得纯度高、缺陷少、内应力小的晶体^[4-6], 纳米粉体颗粒尺寸均匀, 形貌可控^[7], 可用于高质量晶体的制备。

本文以溶胶-凝胶法和水热法结合制备氧化铝陶瓷超滤膜, 通过实验条件的调节有效调控膜层的晶型、粒子形貌、孔径大小及其分布和膜层厚度等。

2 实 验

2.1 实验原料

$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (AR) (西陇化工有限公司); 氨水 (AR) (西陇化工有限公司); 去离子水, 盐酸 (AR) (西陇化工有限公司); $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶种 (南京海泰纳米材料有限公司); 聚乙二醇 (PEG) (西陇化工有限公司); 聚乙烯醇 (PVA) (西陇化工有限公司); T19/38/300 型号的陶瓷微滤膜支撑体 (厦门三达膜科技有限公司)。

2.2 实验仪器

JJ-1 增力电动搅拌器 (金坛市新航仪器厂); HH-2

数显恒温水浴锅 (国华电器有限公司); L1200×W750 通风橱 (上海成永实验室家具有限公司); SHZ-III 型循环水真空泵 (上海亚荣生化仪器厂); LEO 1530 场发射扫描电子显微镜 (德国 LEO); S-4800 FESEM 型扫描电镜 (日本 Hitachi 公司); Panalytical X'pert PROX 射线衍射仪 (荷兰帕纳科仪器公司)。

2.3 涂膜液的制备

2.3.1 氧化铝溶胶的制备

24.45g $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 200mL 去离子水中, 移入三口圆底烧瓶; 于 85℃ 恒温水浴中恒温 30min; 在闭口条件下边搅拌边加入氨水直至溶液 pH 值为 9.5, 得到白色浑浊液。抽滤并多次淋洗除去副产物 NH_4Cl 。滤饼溶于 200mL 去离子水中, 85℃ 水浴恒温, 滴加盐酸, 控制 pH 值在 3.5~5.5 之间进行胶溶。搅拌老化 2h, 得到稳定透明的铝溶胶。

2.3.2 水热法处理氧化铝溶胶

在上述制备的铝溶胶中, 加入相对氧化铝质量分数 5% 的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶种和 1% 的 PEG 分散剂, 在水热反应釜中 220℃ 下反应 12h。

2.3.3 涂膜液的配制

于上述水热反应后的溶液中加入质量分数为 5% 的 PVA 成膜助剂, 搅拌均匀, 得到涂膜液。

2.4 超滤膜的制备

采用浸渍涂膜法将上述涂膜液涂敷在微滤膜支撑体上, 室温下干燥 24h, 以 1℃/min 的速度升温到烧结温度, 恒温 2h, 自然降温, 制得陶瓷超滤膜。

2.5 超滤膜的性能测试

2.5.1 耐酸性能测试

所制备的陶瓷超滤膜于 20% 硫酸溶液中, 65℃ 下浸泡 48h。通过 SEM 观察其受腐蚀情况。

2.5.2 耐碱性能测试

所制备的陶瓷超滤膜于 5% 氢氧化钠溶液中, 65℃ 下浸泡 48h。通过 SEM 观察其受腐蚀情况。

2.5.3 通量测试

于自制通量仪中, 测定在 1.5MPa 压力下一定时间 t (h) 内氧化铝陶瓷膜的渗透液体积 V (L)。用下式计算膜通量 J (L/(h·m²)):

$$J = \frac{V}{A_m t}$$

* 收到初稿日期: 2012-12-26

收到修改稿日期: 2013-06-02

通讯作者: 何旭敏

作者简介: 滕双双 (1989-), 男, 江西宜春人, 在读硕士, 师承蓝伟光教授, 从事膜材料研究。

其中, A_m 是膜总面积 (m^2)。

2.5.4 截留率测试

测定牛血红蛋白溶液通过膜试样前后的浓度变化。

膜截留率 $R(\%)$ 的计算公式如下:

$$R = (C_F - C_P) / C_F \times 100\%$$

式中, C_F 、 C_P 分别为原液和透过液中牛血红蛋白的浓度 (mol/L)。

3 结果与讨论

3.1 水热处理和烧结温度对膜层的影响

为了考察水热处理和烧结温度对膜层的影响,将溶胶-凝胶法制得的铝溶胶分成两部分。其中一部分直接加入助剂;而另一部分则进行水热处理后,再加入

助剂。两者配成浓度同为 2% (质量分数)、PVA 含量同为 5% (质量分数) 的涂膜液,并同样分别于 900、1100 和 1200℃ 进行烧结。

实验结果如图 1 所示。图 1(a)~(c) 为未经水热处理,分别于 900、1100 和 1200℃ 进行烧结所制得膜层的表面结构。从图 1(a) 可以看出,膜层粒子约为 20nm,孔径 10~20nm,属于超滤范畴,但膜面不平整,膜孔较少,且有一些小缺陷;从图 1(b) 可以看出,膜层粒子 30nm 左右,孔径 10~30nm,但膜孔较少,膜层有长条状大块粒子存在;从图 1(c) 可以看出,膜层粒子全部成长条状大块粒子,粒子间有大裂纹产生,已无法成膜。裂纹产生主要是膜层氧化铝晶型转变的缘故。

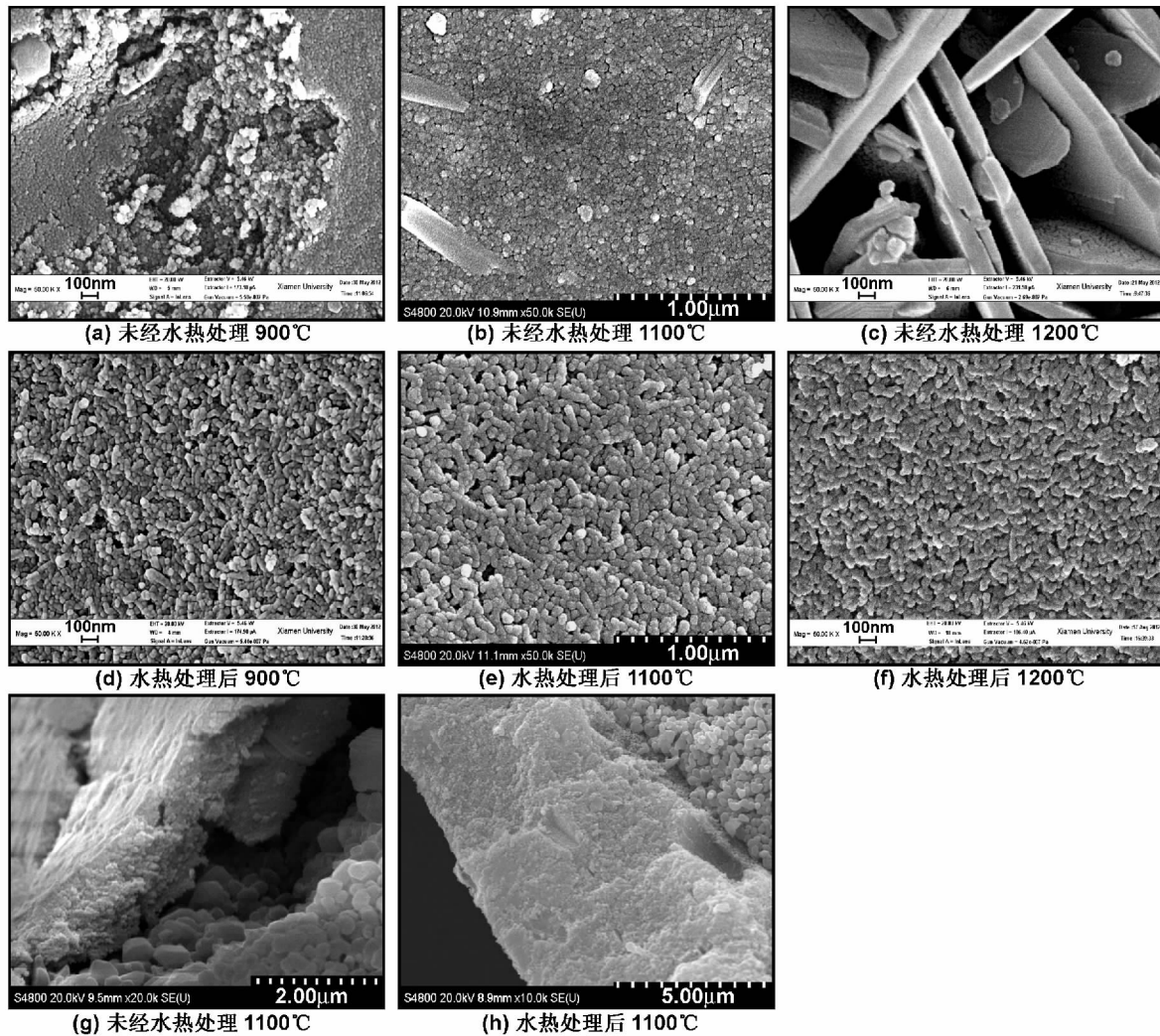


图 1 两种方法不同烧结温度下制得膜层 SEM 图

Fig 1 SEM images of coatings at different sintering temperatures by two different methods

图 2 为氧化铝的 XRD 谱图,从图 2(a) 可以看出,氧化铝膜层烧结时,900℃ 时得到 (022)、(122)、(026)、(041) 等晶面,为 $\delta-Al_2O_3$ 的特征晶面;1000℃ 时得到 (400)、(-204)、(114) 和 (240) 等晶面,为 $\theta-Al_2O_3$ 的特征晶面;1100℃ 时得到 (400)、(-204) 等晶面,为 $\theta-Al_2O_3$ 的特征晶面,同时得到 (012)、(104)、(113) 和 (116) 等晶面,则为 $\alpha-Al_2O_3$ 的特征晶面。因而,1100℃ 时是少量 $\theta-Al_2O_3$ 和大量的 $\alpha-Al_2O_3$ 的混晶体;

1200℃ 时得到 (012)、(104)、(113) 和 (116) 等晶面,为 $\alpha-Al_2O_3$ 的特征晶面。可见,随烧结温度的变化,膜层晶型结构发生 $\delta-Al_2O_3 - \theta-Al_2O_3 - \alpha-Al_2O_3$ 的变化。始于 1100 和 1200℃ 下全部形成的 $\alpha-Al_2O_3$,其致密度比过渡相的高,晶体发生局部收缩,且里表的收缩不一致,导致试样裂纹的产生。在这一烧结温度下,膜层粒子全为长条状结构,是因为氧化铝由过渡态向 α 相转变属于晶格重构转变,要经过成核和核长大两个阶

段^[8];这一转变始于 1100℃(图 1(b)),到 1200℃时,则全部完成,在整个转变过程中,是以这种长条状粒子为核进行增长的,所以就全部长成大的长条形结构粒子。

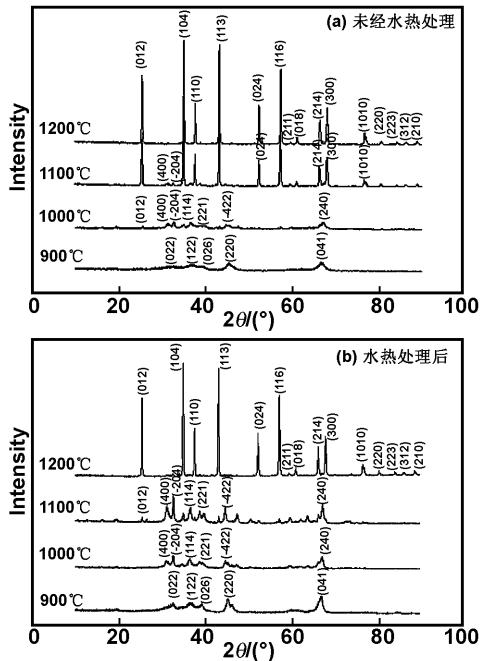


图 2 氧化铝的 XRD 谱图

Fig 2 XRD spectra of alumina

图 1(d)~(f) 为水热处理后分别于 900、1100 和 1200℃ 进行烧结所制得膜层表面结构。可以看出,这 3 个膜层都是膜面平整、表面粒子形貌变化不大,多为 20~30nm 圆形粒子,粒子间的孔径约为 20~50nm,属于超滤级别;但随着烧结温度的升高孔洞数量有一定增加,且有少数孔径变大。说明水热处理可很好地控制粒子形貌结构;变化烧结温度可改变孔洞数量和大小。后者与氧化铝晶型转变有关,从 XRD 谱图(图 2

(b)) 可以看出,水热处理后,铝溶胶的晶型随着烧结温度变化发生 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3\text{—}\theta\text{-Al}_2\text{O}_3\text{—}\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 转变;当其由过渡态向 α 态转变时,因晶体局部收缩,导致孔洞增多变大。

图 1(g)和(h)分别为未经和经过水热处理、且同样烧结到 1100℃ 制得膜层截面图。两图对比可以看出,后者膜层较厚,与支撑体的结合也较为紧密。

从图 2(a)和(b)的对比可以看出,未经水热处理,在 1100℃ 烧结时所制得膜层,晶型主要是 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$;而经水热处理后,其 1100℃ 烧结膜层粒子,主要是 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。这说明水热处理可减缓氧化铝由 θ 态向 α 态的转变。

综上所述,水热处理对于控制膜层粒子形貌、延缓膜层粒子晶型转变、提高膜层综合性能有利;而选择合适烧结温度可获得满意的晶型结构、膜孔孔径和数量。

3.2 PEG 对膜孔的影响

水热处理过程中加入 PEG 作为分散剂,考察了其分别为 400、1500 和 4000 3 种分子量对膜层结构的影响。涂膜液浓度为 1% (质量分数),烧结温度为 1100℃,PVA 含量为 5% (质量分数),其它实验条件不变,结果如图 3 所示。从图 3(a)可看出,用分子量为 400 时膜层孔隙率较大,孔径较小且分布均匀,膜面平整;而从图 3(b)和(c)可看出,用分子量为 1500 和 4000 时膜层较密实,开孔较少,分布不均且膜面不平整。PEG 的分散作用是由静电斥力和空间位阻效应协同作用的结果。PEG 是线性长链分子,它在水中是呈蛇形分布的^[9]。当其分子量较大时,分子链间容易缠结,位阻效应降低,分散效果降低,膜层开孔较少,膜面不平整。因此,通过改变 PEG 型号,可以在一定程度上控制膜层的孔径大小和分布。

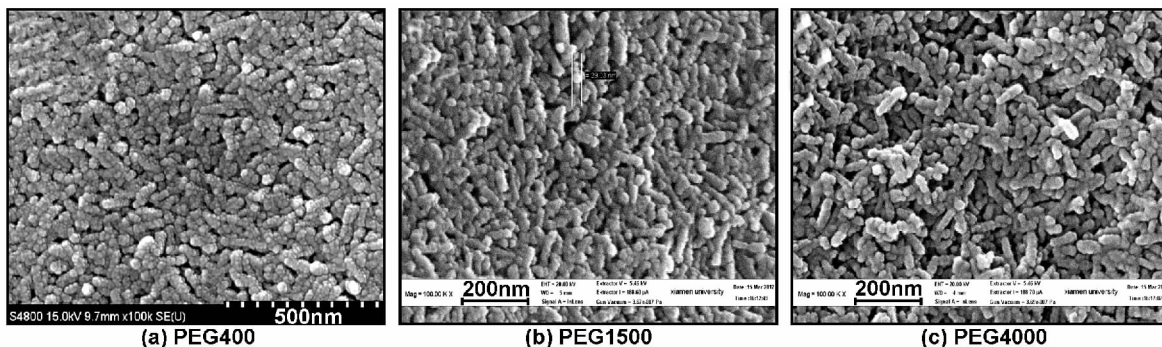


图 3 不同的 PEG 对膜性能的影响

Fig 3 Influence of different types of PEG on membrane performance

3.3 PVA 和氧化铝浓度对膜层开裂及厚度的影响

考察了成膜助剂 PVA 加入前后膜层表面结构的变化。涂膜液浓度为 1% (质量分数),烧结温度为 1100℃,分散剂为 PEG400,其它实验条件不变,实验结果如图 4 所示。从图 4 可以看出,未加 PVA 时,膜层有明显的开裂(图 4(a));加入 PVA 后,膜层较完整,未出现开裂现象(图 4(b))。说明 PVA 可以有效地阻止膜层开裂。这是因为 PVA 的存在,促使涂膜液粒子均匀分散,从而在溶剂蒸发的全过程,其内部应力

均匀,所成的膜也就不易开裂;反之亦然^[10]。涂膜液浓度对膜层厚度的影响很大。涂膜液浓度分别为 1%、2% 和 3%,烧结温度为 1100℃,PVA 含量为 5% (质量分数),分散剂为 PEG400,其它实验条件不变,实验结果如图 5 所示。可以看出,涂膜液浓度为 1% 时,膜层厚度为 1 μm 左右(图 5(a));而为 2% 和 3% 时,膜层厚度基本都为 8 μm 左右(图 5(b)和(c))。这是因为涂膜液浓度较大时,浸渍过程中涂覆在支撑体上的氧化铝粒子较多,因而制得的膜层较厚;而涂膜液

浓度达到某一临界值,支撑体对于涂膜液的吸附已经达到饱和之后,膜层厚度就不再随涂膜液浓度的增加而增加。说明在一定范围内,可以通过改变涂膜液浓度合理地控制膜层的厚度。

3.4 膜层的耐酸碱性能

在对膜层厚度及其粒子形貌、孔径等研究的基础上,考察了超滤膜的耐酸碱性能。涂膜液浓度为 2% (质量分数),分散剂为 PEG400,PVA 含量为 5%(质量分数),实验结果如图 6 所示。

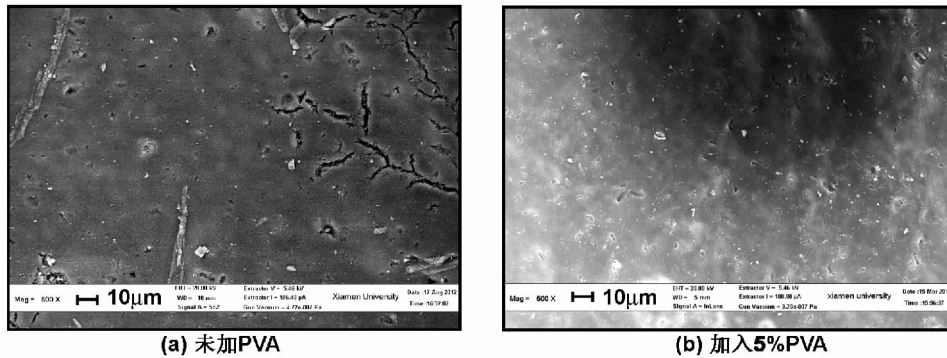


图 4 PVA 对膜层结构影响

Fig 4 The film surface structure influenced by the addition of PVA

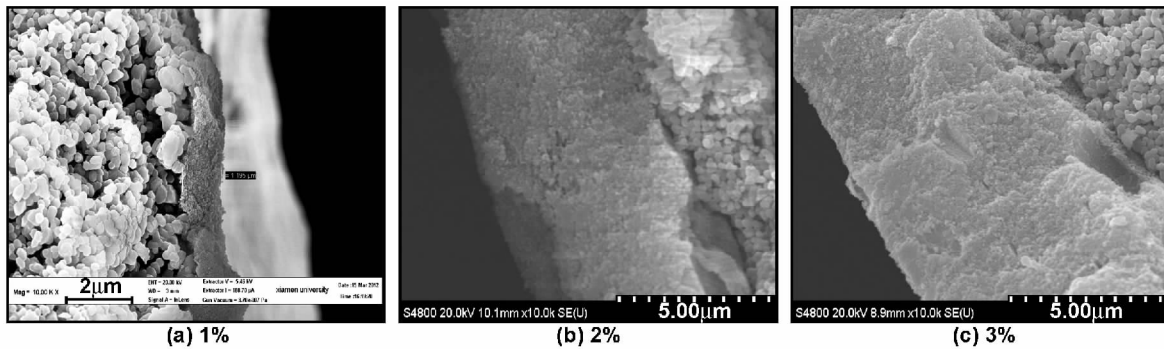


图 5 不同浓度涂膜液制得的膜层截面图

Fig 5 The cross section of film with different concentrations of coating solution

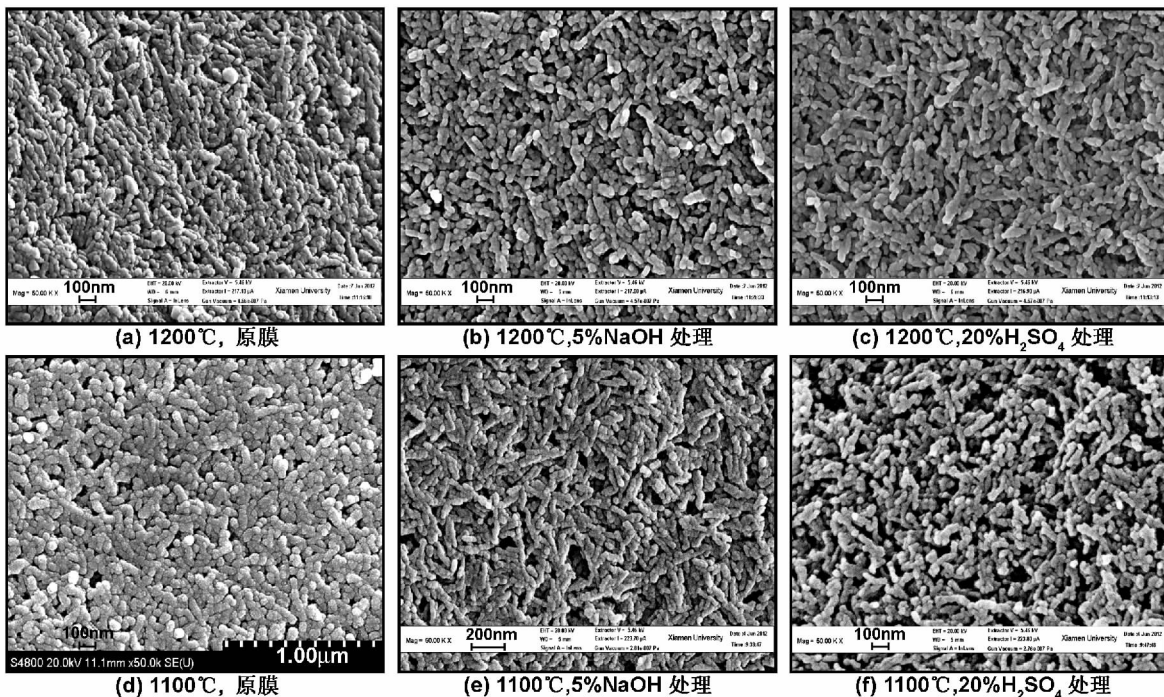


图 6 不同烧结温度下制备的膜层酸碱处理后的 SEM 图

Fig 6 SEM images of membrane surface treated by acid or base

图 6(a)~(c)为 1200°C 下烧结制得超滤膜的 SEM 图,依次是原膜、经 5% 的 NaOH 处理 48h 的膜和经

20% 的 H₂SO₄ 处理 48h 的膜;图 6(d)~(f)为 1100°C 下烧结制得的超滤膜 SEM 图,依次是原膜、经 5% 的

NaOH 处理 48h 的膜和经 20% 的 H_2SO_4 处理 48h 的膜。可以看出,1200℃ 下烧结的,酸碱处理后未见明显腐蚀;而 1100℃ 下烧结的则不然。从 XRD 谱图(图 2) 已知,1200℃ 下烧结的膜层呈 $\alpha-Al_2O_3$ 构型,是氧化铝的最终稳定形态,其耐酸碱性能优于过渡态的氧化铝,这是必然。

3.5 通量和截留率结果分析

涂膜液浓度为 2% (质量分数),分散剂为 PEG400,PVA 含量为 5% (质量分数),其它条件不变,改变烧结温度,所得结果如表 1 所示。

表 1 不同烧结温度下的膜通量和截留率

Table 1 The flux and rejection rates with different sintering temperatures

烧结温度(℃)	膜通量(L/(h·m ²))	截留率(%)
900	379	72.7
1000	482	72.5
1100	537	65.9
1200	553	60.3

从表 1 可以看出,随着烧结温度的升高,通量持续增加,而截留率逐渐降低。这是由于随着烧结温度的升高,呈 α 态结构的氧化铝逐渐增加,晶型的转变造成晶体的局部收缩,导致孔洞增多、变大,进而使通量增大,而截留率下降。

4 结 论

采用溶胶-凝胶法与水热法相结合,可很好地控制膜层粒子形貌结构,制得性能良好的氧化铝超滤膜;改变烧结温度可调控其晶型结构、孔径大小及数量。烧结温度升高,膜通量逐渐增大,截留率逐渐降低; α 态氧化铝超滤膜的耐酸碱性能明显优于过渡态氧化铝超

滤膜。分散剂以 PEG400 最好。以 PVA 作为成膜助剂,可有效阻止膜层开裂。改变涂膜液浓度,在一定范围内可调控膜层厚度。

参考文献:

- [1] Jones C D, Fidalgo M, Wiesner M R. Alumina ultrafiltration membranes derived from carboxylate-alumoxane nanoparticles[J]. Journal of Membrane Science, 2001 (193): 175-184.
- [2] 周健儿,王艳香,马光华. 溶胶-凝胶法制备超滤 Al_2O_3 膜的研究 I 勃姆石溶胶制备[J]. 陶瓷学报, 1999, 6 (20): 87-91.
- [3] 王跃超. 溶胶-凝胶法制备 Al_2O_3 超滤膜的研究[J]. 江苏陶瓷, 2007, 40(3): 9-11.
- [4] 张 勇,王友法,闫玉华. 水热法在低维人工晶体生长中的应用与发展[J]. 硅酸盐通报, 2002, (3): 22-23.
- [5] Kaya C, He J Y, Gu X, et al. Nanostructured ceramic powders by hydrothermal synthesis and their applications [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2002, 54: 37-49.
- [6] 施尔畏,夏长泰,步 国. 水热法的应用与发展[J]. 无机材料学报, 1996, 11(2): 193-206.
- [7] 王 晶,张 波,徐秀林. 水热温度对水合氧化铝相结构及微观形貌的影响[J]. 有色金属, 2007, (5): 23-26.
- [8] 陈 玮. $\alpha-Al_2O_3$ 形成过程显微结构演变及其控制[D]. 长沙:中南大学, 2010. 6: 25-33.
- [9] 顾 峰,沈 悦,徐 超,等. 分散剂聚合度对纳米氧化铝粉体特性的影响[J]. 功能材料, 2005, 36(2): 318-320.
- [10] 章德玉,刘有智,谢五喜. PVA 修饰的溶胶-凝胶法制备 $\gamma-Al_2O_3$ 超滤膜的研究[J]. 膜科学与技术, 2007, 27 (2): 34-37.

The preparation and performance of alumina ultrafiltration membrane

TENG Shuang-shuang^{1,2}, LUO Xiao^{1,2}, WANG Peng-fei^{1,2}, LIN Ling-ling^{1,3}, HONG Yu-bin³,
Ding Ma-tai², HE Xu-min¹, LAN Wei-guang^{2,3}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China;

2. College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China;

3. Suntar Membrane Technology (Xiamen) Co., LTD., Xiamen 361022, China)

Abstract: Alumina ultrafiltration membrane was prepared by sol-gel hydrothermal method. SEM and XRD were employed to characterize the crystal form, particle morphology, pore size distribution and thickness of membrane layer surface so as to achieve a good control of the membrane layer characteristic. In addition, the flux, rejection, acid and alkaline resistances of the membrane were also tested. The results showed that crystal form and particles surface morphology of ultrafiltration membrane could be efficiently controlled by treatment with hydrothermal method followed by sintering at suitable temperature. Pore size and pore size distribution could be well tuned by using different types PEG as dispersant agents. The thickness and cracking of membrane layer could be efficiently controlled by changing the concentration of the coating solution and by adding suitable amount of PVA. It was found that $\alpha-Al_2O_3$ ultrafiltration membrane displayed a better acid and alkaline resistance than that of transition-state.

Key word: alumina; ultrafiltration membrane; hydrothermal; sol-gel