

压汞法在氧化铝陶瓷膜制备中的应用

周花¹, 谢东星², 宋春晓¹, 董炎明¹

(1. 厦门大学材料学院材料科学与工程系, 福建 厦门 361005; 2. 三达膜科技(厦门)有限公司, 福建 厦门 361000)

摘要: 用压汞法测定非对称氧化铝(Al_2O_3)陶瓷膜从原料粉到支撑体和成品膜制备过程中各阶段样品的孔径及其分布、孔隙率和密度等参数, 并与扫描电子显微镜(SEM)的结果进行比较。研究表明, 用压汞法测定原料粉体粒子间的孔的孔径及其分布与支撑体中孔的孔径及其分布一致, 其最可几孔径与理论计算结果接近, 因此可以通过压汞法测定原料粉粒子间的孔的孔径及其分布来预测陶瓷膜支撑体的孔径及其分布。用压汞法测定非对称 Al_2O_3 陶瓷膜, 可以直观地看出膜中多孔支撑体、过渡层和分离层各层的孔径及其分布。结合SEM的测试结果, 压汞法对陶瓷膜生产过程中各样品的孔径及其分布、孔隙率、体积密度等进行了量化, 合理解释了陶瓷膜生产中结构与性能的变化规律, 可以用于指导陶瓷膜的生产。

关键词: 氧化铝陶瓷膜; 压汞法; 孔径分布; 孔隙率; 体积密度

中图分类号: TB321 文献标志码: B 文章编号: 1002-4956(2010)09-0031-05

Application of mercury intrusion method in manufacturing the alumina membrane

Zhou Hua¹, Xie Dongxing², Song Chunxiao¹, Dong Yanming¹

(1. College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China; 2. Suntar Membrane Technology Limited Corporation, Xiamen 361005, China)

Abstract: The interparticle pore size distribution, interparticle porosity, and volume density of the alumina (Al_2O_3) powder are characterized by mercury intrusion method. The pore size distribution, porosity, volume density of the Al_2O_3 support layer and asymmetrical Al_2O_3 membrane are also characterized by this method. It shows that the interparticle pore size distribution of the Al_2O_3 powder particles is consistent with the pore size distribution of the support layer, and the most probabilistic pore diameter of the powder is identical to the theoretical calculated pore size value. So it is possible to forecast the pore size distribution of support layer by determining the interparticle pore size distribution of Al_2O_3 powder with mercury intrusion method. Moreover, when the asymmetrical Al_2O_3 membrane is analyzed by mercury intrusion method, the pore size distributions of support layer, interlay and separated layer can be directly observed and calculated. Combined with the scanning electron microscopy (SEM) image results, the pore size distribution, porosity, volume density of those samples produced from the membrane manufacture process can be quantified. The relationship between the structure and properties of the Al_2O_3 membrane can be reasonably elucidated by the mercury intrusion method. It is instructive to the Al_2O_3 membrane production.

Key words: alumina membrane; mercury intrusion method; pore size distribution; porosity; volume density

无机陶瓷膜具有耐高温、结构稳定、化学稳定性好、抗微生物腐蚀能力强等优点, 因而广泛应用于气体和液体分离、废水处理、病毒分离和血液的处理等工作^[1-5]。但是, 目前国内无机膜产品的质量, 如孔径大小、孔径分布、孔隙率的控制等, 及产品的系列化和标

准化方面与国外尚有较大差距。缩短生产周期、降低成本、提高膜制备技术水平已成为促进我国陶瓷膜产业发展的重要课题。

测定陶瓷膜孔径及其分布的方法有: 截留法^[6]、电子显微镜法^[7]、压汞法^[8]、气体泡压法^[9]和液-液体积排除法^[10]等 10 多种方法。除压汞法外, 其他测定陶瓷膜孔径及其分布的方法都具有操作要求较高, 耗时较长的缺点, 并且这些方法都不能直接用于测定膜的孔隙率和体积密度。压汞法测定材料内部微观气孔结构具有测定孔径范围广(3.5 nm~1 000 μm)、方便快

收稿日期: 2009-10-30

基金项目: 国家自然科学基金(50673082)

作者简介: 周花(1972-), 女, 福建省寿宁县人, 硕士, 工程师, 研究方向: 功能高分子。

E-mail: zhouhua@xmu.edu.cn

捷、所需样品量小、测试结果准确和重复性好等优点,是测定固体样品的孔径及分布、孔隙率、总孔体积、总孔面积、表观密度和真密度等物理性质^[11-14]的有效方法。压汞法在测定陶瓷膜的孔径及其分布、孔隙率中已得到广泛应用^[15-16],但用压汞法来监测陶瓷膜在生产过程中的膜结构与性能间的关系还未见报道。

本文利用压汞法检测氧化铝陶瓷膜从原料粉体到多孔支撑体和成品非对称膜制备过程中各样品的孔径及其分布、孔隙率和体积密度的变化。本文还将压汞法的测定结果与扫描电子显微镜图像相结合,阐释陶瓷膜生产过程中各阶段膜结构与性能的变化规律,以指导陶瓷膜生产过程中粉体的选择、支撑体的制备和成品膜的质量控制,达到缩短生产周期、降低成本的目的。

1 实验部分

1.1 样品制备

α - Al_2O_3 为骨料、面筋质为成孔剂,聚乙烯醇、醋酸纤维素等为黏结剂,并添加一定量的烧结助剂。原料粉体和各种添加剂经过混合、练泥、陈化后,在一定压力下采用挤压成型法挤出,制备多通道管式 Al_2O_3 陶瓷膜坯体,经干燥后(生坯)烧结,制备成支撑体;在支撑体上涂覆粒径约为 $5\sim 6\ \mu\text{m}$ 、厚度为 $40\sim 50\ \mu\text{m}$ 的 Al_2O_3 过渡层,并烧结;然后在过渡层上涂以粒径约为 $1\sim 2\ \mu\text{m}$ 、厚度为 $10\sim 20\ \mu\text{m}$ 的 Al_2O_3 分离层,烧结后

即制成非对称成品 Al_2O_3 陶瓷膜。

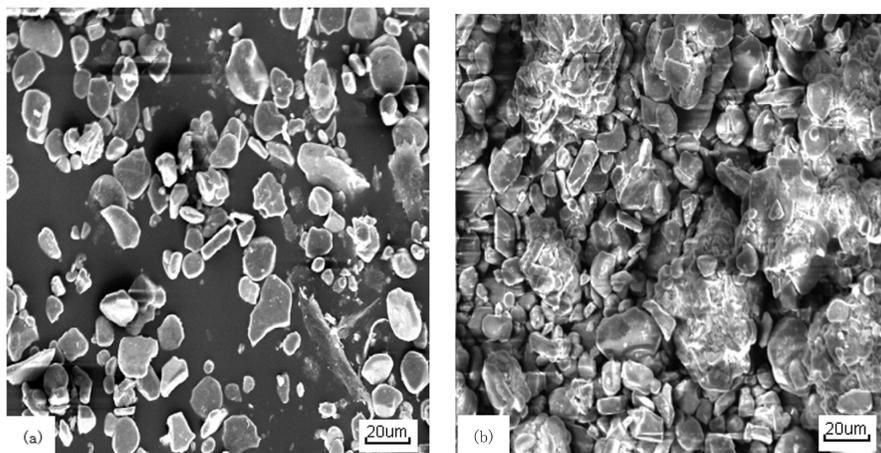
1.2 样品表征

原料粉体的形状和粒径分布分别采用扫描电镜(SEM, XL30型,荷兰飞利浦)、激光粒度分析仪(欧美克LS900型,珠海欧美克科技有限公司)进行表征。粉体粒子间、生坯、支撑体和非对称陶瓷膜中的孔的孔径及其分布分别采用压汞法(美国Quantachrome公司生产的PM6-7-LP型压汞仪:2个低压工作站的工作压力为 $1.4\sim 345\ \text{kPa}$,测定孔径范围为 $4.3\sim 1000\ \mu\text{m}$;1个高压工作站的工作压力为 $0.38\sim 276\ \text{MPa}$,测定孔径范围为 $6\ \text{nm}\sim 10\ \mu\text{m}$;石英玻璃样品池,杆内径为 $2\ \text{mm}$,底座 $3\ \text{cm}^3$)和SEM来表征。孔隙率和体积密度采用压汞法测定。所有样品的压汞法测定至少平行测定2次,取平均值。

2 结果与讨论

2.1 Al_2O_3 粉料颗粒间孔的孔径及其分布、孔隙率和粉体密度的测定

图1是原料粉(Al_2O_3 粉料)的SEM图片。从图1(a)中可看出,绝大部分原料粉体以松散的单个颗粒存在,呈类球形,粒度均匀性较好。利用显微图像分析软件,计算出原料粉体等效直径圆的粒径大约为 $20.8\ \mu\text{m}$ 。从图1(b)中也可看到,原料粉体中存在部分团聚的大颗粒,有些颗粒的尺寸达到 $30\ \mu\text{m}$ 以上。



(a) 分散的粉体颗粒

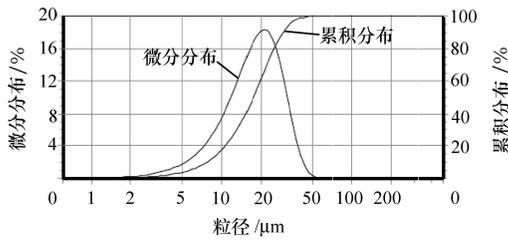
(b) 团聚的粉体颗粒

图1 原料 Al_2O_3 粉体的SEM图像

图2是原料粉体的动态激光粒度仪的分析结果。从图中可看出,原料粉体的粒径分布基本符合正态分布规律,最可几粒径为 $21.53\ \mu\text{m}$,粒径小于 $10\ \mu\text{m}$ 的粉体约占8%,粒径大于 $30\ \mu\text{m}$ 粉体的约占10%,这些结果与SEM看到的結果一致。

图3(a)是原料粉在低压阶段(压力 p $1.4\sim 345$

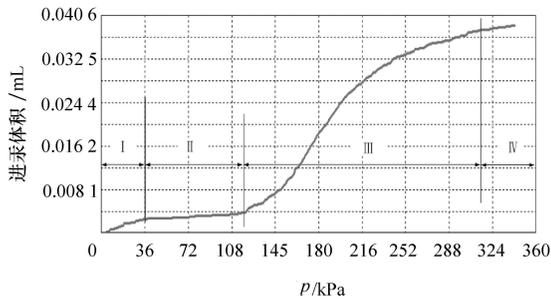
kPa)的累积进汞量与压力间的关系曲线,图3(b)是低压测试阶段粉体粒子间的孔径及其分布曲线(图中 d 为孔径, V 为孔体积)。从图3(a)可以看出,该曲线可以分为4段:段I是粉体的压实阶段,在压力小于 $38\ \text{kPa}$ 时,疏松的粉体颗粒在被压实的过程中有少量的进汞;段II对应的压力范围是 $38\sim 119\ \text{kPa}$,在这一阶

图 2 原料 Al_2O_3 粉体的粒度分布图

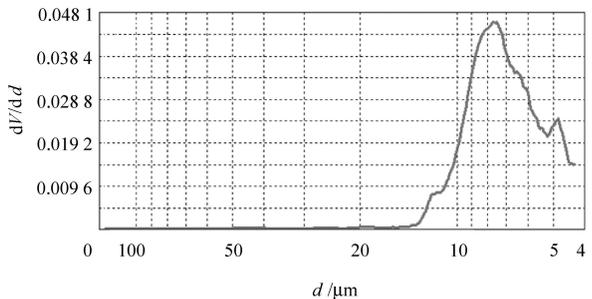
段压实的粉体颗粒基本上不再进汞; 段 III 中当压力大于 119 kPa 时, 大量的汞进入压实颗粒相互搭架的空隙(孔) 中而使进汞量迅速上升; 段 IV, 当压力超过 317 kPa, 颗粒间隙已基本被汞填满,

因此进汞量变缓。

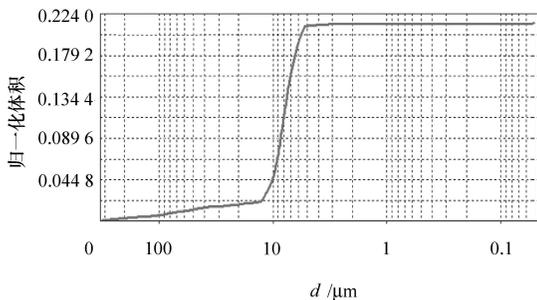
从图 3(b) 可看出, 低压阶段最大进汞处所对应的孔径为 $8.3 \mu\text{m}$ 。根据陶瓷膜中粉体粒径与膜孔径比值为 $2.5^{[17]}$ 的经验公式, 原料粉的最可几粒径尺寸与压汞法测得的孔径比值为 $21.53 / 8.3 = 2.59$, 与经验计算值相符合。从图 3(c) 的累积进汞量与孔径分布的关系曲线中可以看出, 在整个测试过程中(压力 $1.4 \sim 276 \text{ MPa}$), 进汞量主要集中在孔径为 $5 \sim 10 \mu\text{m}$ 阶段, 孔径小于 $5 \mu\text{m}$ 的阶段几乎没有进汞(进汞量低于 0.3%)。对图 3(c) 的图微分后, 得到图 3(d) 的孔径分布图。可以看出, 整个测试过程中, 粉体的孔主要是粒子间形成的孔, 直径约为 $8.3 \mu\text{m}$ 。用压汞法测得原料粉体的体积密度大约为 1.94 g/cm^3 , 孔隙率约为 41.2% 。



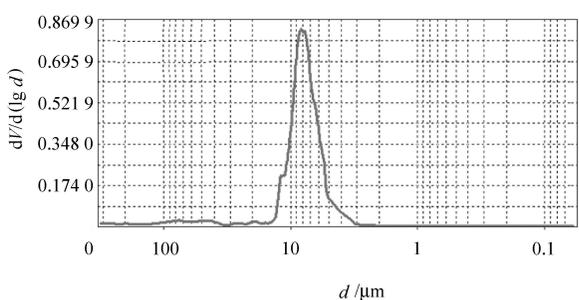
(a) 低压下进汞量与压力的关系曲线



(b) 低压下粉体粒子间孔的孔径分布



(c) 总的进汞量与粉体粒子间孔径的关系曲线

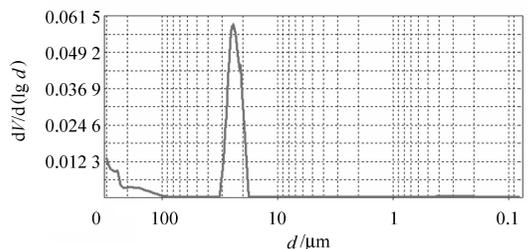


(d) 粉体的孔径及分布

图 3 压汞法测定 Al_2O_3 粉体粒子间孔的孔径及其分布

2.2 Al_2O_3 陶瓷膜支撑体生坯孔径和孔隙率的测定

支撑体是非对称膜制备的基础, 它的主要作用是保证膜的机械强度, 要求有较大的孔径和孔隙率, 以增加渗透性, 减少流体输送阻力。支撑体性能的好坏对整个非对称膜的质量具有重要意义, 支撑体的缺陷(比平均孔径大得多的大孔) 和表面的不平滑则会导致制成的膜上有针孔、裂纹等缺陷^[18]。因此支撑体制备过程中孔径及其分布的检测显得尤为重要。图 4 是原料挤出成型干燥后(生坯), 测得的孔径及其分布。从图中可以看出, 生坯的最可几孔径集中在 $24 \mu\text{m}$ 左右。图 5 是生坯的 SEM 图像, 可以看出, Al_2O_3 粒子的表面已

图 4 压汞法测定 Al_2O_3 陶瓷膜支撑体生坯的孔径分布图

经被大量的添加剂包围,坯体结构较致密。用压汞法测得的孔隙率约为 5.1%, 体积密度为 2.40 g/cm^3 。但是, 仍可以看到部分粒子间形成了较大的空隙, 这部分空隙就形成了图 4 中所对应的孔径分布。

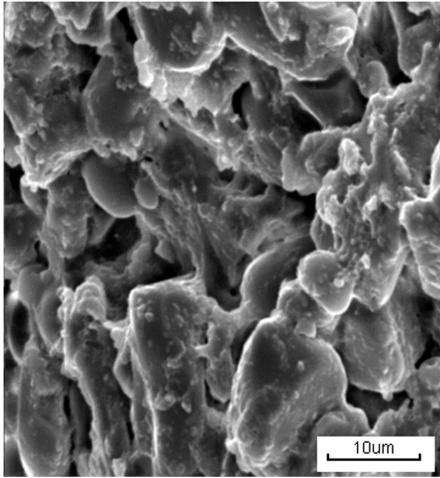
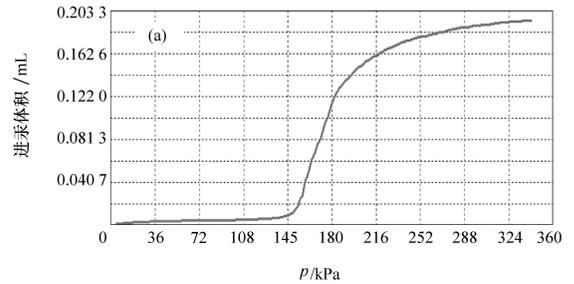


图 5 支撑体生坯的 SEM 图像

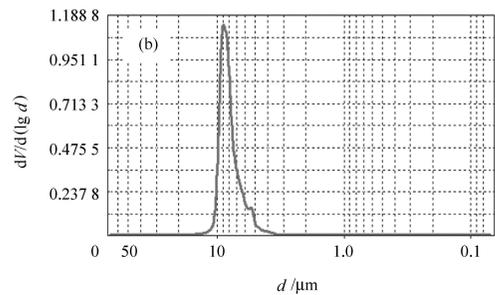
图 6(a) 是支撑体生坯经过 1850°C 烧结后制成的支撑体在低压下的进汞曲线。可以看出, 当压力低于 145 kPa 和高于 317 kPa 时支撑体中进汞量很少; 而在 $45\sim 317 \text{ kPa}$ 的范围内则有大量的进汞。图 6(b) 是支撑体的孔径分布图。从图 6(b) 中可以看出, 支撑体的最可几孔径为 $8.9 \mu\text{m}$, 与原料粉测定的孔径结果 $8.3 \mu\text{m}$ 非常接近, 因此可以用压汞法测定原料粉体间孔的孔径及其分布来预测支撑体的孔径及其分布。支撑体的孔径远小于生坯的孔径, 这是因为经过挤压成型的生坯中, 颗粒之间只有很小的附着力, 空隙大, 强度低。经过高温烧结, 坯体将发生一系列的物理化学变化, 使粉末颗粒间的黏结性能发生质的变化, 形成预期的物质组成和显微结构, 坯体强度和密度迅速增加, 从而达到固定的外形并获得所要求性能的支撑体。经过烧结, 生坯的体积密度从 2.4 g/cm^3 迅速增加到 3.4 g/cm^3 , 孔隙率则从 5.1% 增加到 55.4%。烧结使孔隙率增大, 是由于在烧结过程中, 大量的黏结剂、塑化剂、润滑剂、分散剂和致孔剂在烧结过程中逸出, 形成孔洞。从图 7 的 Al_2O_3 支撑体的 SEM 图片中可以清楚地看出, 烧结后粒子的边缘变得清晰, 同时粒子间出现了大量的空隙。

2.3 非对称 Al_2O_3 陶瓷膜中的孔径及其分布的测定

图 8(a) 是用压汞法测定的由支撑体、过渡层和分离层 3 层构成的非对称 Al_2O_3 陶瓷商品膜(标称孔径 $0.3 \mu\text{m}$) 的孔径及其分布图。从图中可以看出, 按照体积分数计算, 该非对称膜的最可几孔径为 $8.94 \mu\text{m}$, 但在 $3.0\sim 0.2 \mu\text{m}$ 处出现一个平缓的平台。如果把这些孔按照孔径与个数分布的关系进行计算,



(a) 低压下进汞量与压力的关系曲线



(b) 支撑体的孔径分布

图 6 压汞法测定 Al_2O_3 支撑体的孔径分布

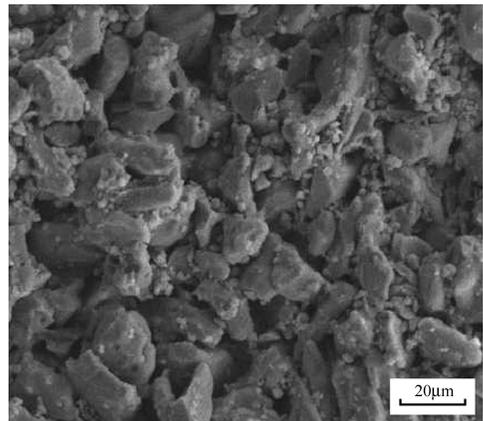
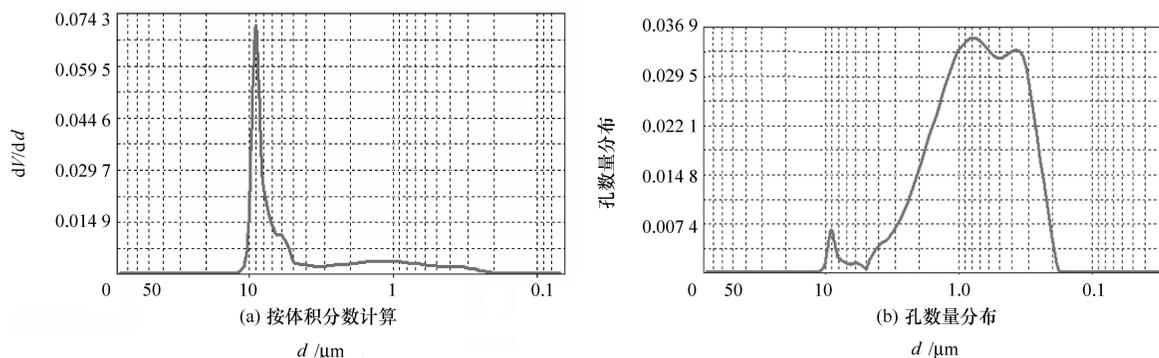
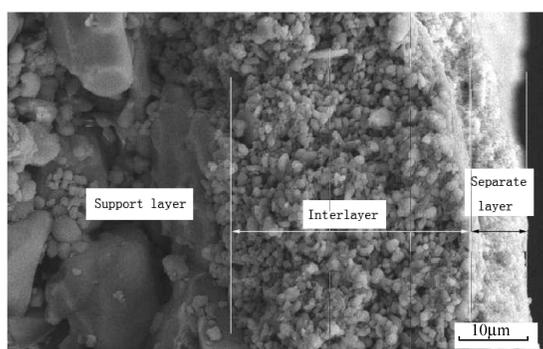


图 7 Al_2O_3 支撑体的 SEM 图像

则结果如图 8(b) 所示。从图 8(b) 中可以看出, 在 $8.94 \mu\text{m}$ 、 $0.8 \mu\text{m}$ 和 $0.36 \mu\text{m}$ 处出现 3 个峰。其中 $8.94 \mu\text{m}$ 处的峰可以归结为支撑体上的孔, $0.8 \mu\text{m}$ 处的峰是过渡层的孔, 而 $0.36 \mu\text{m}$ 处的峰则是分离层的孔。从这 2 张图中可看出, 该非对称膜中支撑体上的孔在所有孔中所占有的体积最大(约 94.7%), 但数量较少(约 10%); 而过渡层和分离层的孔所占的体积虽然较小(约 5.3%), 但数量却很巨大(约 90%)。图 9 是该非对称膜的 SEM 照片, 从图中可以看出, 过渡层的厚度大约为 $35\sim 45 \mu\text{m}$, 分离层的厚度为 $7\sim 9 \mu\text{m}$, 支撑体上的孔洞大而数量少, 过渡层和分离层上的孔洞小而数量多。成品非对称膜的体积密度和孔隙率与支撑体很接近, 分别为 3.3 g/cm^3 和 54%。

图8 成品 Al_2O_3 非对称膜的孔径分布图9 Al_2O_3 非对称膜的 SEM 图像

3 结论

在 Al_2O_3 陶瓷膜的生产过程中,用压汞法测定原料粉体粒子间孔的孔径及其分布的结果与最终支撑体的孔径及其分布一致,其最可几孔径与理论计算值很接近,因此可以用压汞法测定原料粉体粒子间孔的孔径及其分布来预测支撑体的孔径及其分布。用压汞法测定成品非对称陶瓷膜,可以直观地看出膜中各层的孔径及其分布。此外,用压汞法还可以测定陶瓷膜生产过程中各阶段样品的孔隙率和体积密度的变化。结合 SEM 的结果,压汞法合理阐释了陶瓷膜结构与性能的关系。因此,可以利用压汞法来指导无机陶瓷膜的粉体选择、支撑体制备和成品膜的质量控制,以缩短生产周期,降低成本。

参考文献(References):

- [1] Leenaars A F M, Keizer K, Burggraaf A J. The preparation and characterization of alumina membranes with ultrafine pores: 1. Microstructure investigations on non-supported membranes [J]. J Mater Sci, 1984, 19(4): 1077-1088.
- [2] Leenaars A F M, Burggraaf A J. The preparation and characterization of alumina membranes with ultrafine pores: 2. The formation of supported membranes [J]. J Colloid Interface Sci, 1985, 105(1): 27-40.
- [3] Leenaars A F M, Burggraaf A J. The preparation and characteriza-

tion of alumina membranes with ultrafine pores: 3. The permeability for pure liquids [J]. J Membrane Sci, 1985(24): 245-260.

- [4] Leenaars A F M, Burggraaf A J. The preparation and characterization of alumina membranes with ultrafine pores: 4. Ultrafiltration and hyperfiltration experiments [J]. J Membrane Sci, 1985(24): 261-270.
- [5] Anderson M A, Gieselman M L, Xu Q. Titania and alumina ceramic membranes [J]. J Membrane Sci, 1988(39): 243-258.
- [6] Cao G Z, Meijerink J, Brinkman H W, et al. Permporometry study on the size distribution of active pores in porous ceramic membranes [J]. J Membrane Sci, 1993(83): 221-235.
- [7] Nakao S. Determination of pore size and pore size distribution. III: Filtration membranes [J]. J Membrane Sci, 1994(96): 131-165.
- [8] 黄培, 徐南平, 时钧. 液体排除法测定多空陶瓷膜孔径分布 [J]. 南京化工大学学报, 1998, 20(3): 45-50.
- [9] 吕晓龙. 超滤膜孔径及孔径分布的测定方法 I. 常用测定方法讨论 [J]. 水处理技术, 1995, 21(3): 137-141.
- [10] 黄培, 邢卫红, 徐南平, 等. 气体泡压法测定无机微滤膜孔径分布研究 [J]. 水处理技术, 1996, 22(2): 80-84.
- [11] 张宝铭, 邹方永. 压汞法测定重油加氢催化剂的孔结构 [J]. 山东化工, 1997(1): 47-50.
- [12] 林晓芬, 尹艳山, 李振全, 等. 压汞法分析生物质焦孔隙结构 [J]. 工程热物理学报, 2006, 27(增刊2): 187-190.
- [13] 唐明, 王甲春, 李连君. 压汞测孔评价混凝土材料孔隙分形特征的研究 [J]. 沈阳建筑工程学院学报: 自然科学版, 2001, 17(4): 272-275.
- [14] 王玉珑, 曹振雷, 王燕忠. 采用汞压入法测量纸张微孔分布和孔隙率 [J]. 中国造纸, 2006, 25(3): 19-21.
- [15] Colle R D, Fortulan C A, Fontes S R. Manufacture of ceramic membranes for application in demulsification process for cross-flow microfiltration [J]. Desalination, 2009(245): 527-532.
- [16] Lambropoulos A, Romanos G, Steriotis T, et al. Application of an innovative mercury intrusion technique and relative permeability to examine the thin layer pores of sol gel and CVD post-treated membranes [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2007(99): 206-215.
- [17] 时钧, 袁权, 高从塔. 膜技术手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 92.
- [18] 谷磊. 多孔氧化铝陶瓷膜支撑体的制备与表征 [D]. 太原: 中北大学, 2007: 5.