# 详细描要

无机陶瓷微滤膜作为一类新型的分离介质材料在气体和液体分离领域有着广阔的应用前景,因而受到各国研究机构和产业部门的高度重视。由于存在着潜在的巨大应用市场,陶瓷微滤膜的制备工艺技术已视为高度商业机密。要发展中国的高技术产业,加快我国陶瓷微滤膜工业的迅速崛起,开发和研究适当的陶瓷微滤膜制备工艺和技术,已成为我国膜工业持续发展的当务之急。

本论文以制备完整无缺陷的<u>陶瓷微滤膜</u>为核心,以发展适合于工业化规模生产的<u>陶瓷膜制备技术为目标,开展陶瓷膜的制备与表征技术研究。论文工作主要包括以下几个方面:</u>

★采用一种不同于传统研究手段的方法来研究  $\alpha$  -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 悬浮液的分散及稳定性。 (即从不含陶瓷粉体的分散剂溶液出发,研究它在不同条件下的流变行为,然后研究粉体的加入给整个体系的流变性所带来的变化,这可以更好的理解自由分散剂分子在悬浮液中所起的作用,从而进一步完善对悬浮液中陶瓷粉体—分散剂相互作用的认识。这种研究手段还尚未见文献报导。)

研究了不同 pH、不同浓度和不同分子量的分散剂聚丙烯酸(PAA)水溶液的流变行为。(发现 PAA 溶液的流变行为与溶液中分散剂高分子链的离子化程度和构型改变密切相关,创新地提出在碱性条件下 PAA 分子与有一定纵横比的棒状粒子的行为类似。)

从分散剂 PAA 溶液出发,研究 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉体的加入量给整个体系的流变性所带来的变化。研究结果发现在过量分散剂的存在下,悬浮液的流变行为取决于体系中自由分散剂分子的行为,而当粉体和分散剂的量达到一定比值时悬浮液体系的粘度达到最小值,并从分散性和稳定性两方面讨论了加入的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉体的粒径对悬浮液体系的影响。

采用常规的研究手段,从粉体悬浮液出发,采用扫描电镜手段直接观察分散剂的加入对 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉体分散行为的影响,同样发现分散剂含量和粉体量比值一定比值时,粉体分散行为最好,而过少和过多的分散剂都会导致团聚体的产生。

★系统地研究和完善悬浮粒子浸涂法制备管状 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 非对称陶瓷微滤膜工艺,尝试在工业级的大孔支撑体上制备具有一定质量的微滤膜,并建立和完备

了泡点法测量孔径分布的数据处理过程。

研究了悬浮粒子浸涂法涂膜中包括分散剂分子量、分散剂含量、涂膜时间和悬浮液固含量对膜质量包括形貌和微结构的影响。研究结果发现得到高质量膜的合适的分散剂分子量在4000左右,虽然悬浮液的分散性对膜的质量影响较大,但膜质量并不完全由分散性最好的悬浮液得到,还取决于涂膜工艺参数包括涂膜时间和固含量的影响。

结合泡点法原理,借助计算机软件,为本实验室建立了一套较完备的孔径分布数据处理的方法。

采用悬浮粒子浸涂法在工业级的大孔管状支撑体上进行了氧化铝微滤膜制备过程的研究。探讨了浆料中固体含量和涂膜时间对膜的孔径大小、分布和形貌的影响。创步得到孔径分布比较窄而且表面比较平整的微滤膜;提出了在大孔支撑体上"浆料中粒子首先在大孔孔道中沉积缩孔,然后再进行架桥成膜"的湿膜形成机理及简单模型,与实验较为吻合,加深并拓宽了对湿膜形成过程机理理论的认识,同时对微滤膜的工业化生产具有一定的实际的参考价值。

采用改进的固相反应法在 600℃下煅烧得到纯相粉体而且形状基本成球形。在相同的条件下,700℃下煅烧的粉体具有最高的烧结密度,在 1350℃烧结时的相对密度约为 95%,电解质在 800℃时的电导率为 0.083 S/cm,在 600—800℃间的活化能为 67.8 kJ/mol,与文献中报导的和本实验室采用共沉淀法得到的数据比较符合。这种方法具有操作简单、成本低廉,易于大批量生产的优点,采用这种方法制备复合氧化物粉体在文献中还尚未见文献报导。

۲,

## **ABSTRACT**

As a new kind of separation media materials, inorganic ceramic microfiltration membranes exhibit excellent properties, compared with organic membranes. They have caused much attention in such applications as gas and liquid separation. The thesis deals with the preparation and characterization of ceramic microfiltration membranes. The main work includes the following sections.

1. The dispersion and stability of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suspension was studied from a nontraditional perspective. The rheology of dispersant solution was examined first, then changes of the rheology of the whole system was investigated when powder was added to the solution.

The rheology of Polyacrylic acid (PAA) solution was investigated under different pH, concentrations and molecular weights (Mw). It was shown the rheology of PAA solution was closely related to the ionization and conformation of PAA chains.

The viscosity change of PAA solution with addition of alumina powder was examined under different added powder contents, pH and particle sizes. The viscosity of suspension was determined by the free PAA with excessive PAA in the suspension. The viscosity minimum was reached when the amount of ceramic powder and PAA was at a certain ratio. At the same time, the particle size greatly influenced the minimum and the dispersion and stability of suspension.

The dispersion of suspension with addition of PAA was studied. It was also found the best dispersion was obtained when the amount of powder and PAA was at a certain ratio while excessive powder or PAA resulted in the appearance of agglomerates.

2. The process of the preparation of asymmetric tubular  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> microfiltration membranes by dip-coating was studied in the second section. Preparation of microfiltration membranes with high quality were attempted using irregular industrial supports. The data processing of Bubble Point Method was established for our lab.

The influence of dispersant Mw, dispersant content, coating time and solid loadings on the appearance and microstructure of membranes were discussed in details. It was found the suitable Mw of dispersant was around 4000. The final quality of membranes was determined by both the dispersion of suspension and coating parameters such as

coating time, solid loadings, and so on.

According to the principle of Bubble Point Method, the improved data processing was established with the aid of software.

Microfiltration membranes with smooth surface and narrow pore size distribution were prepared on irregular support with wide pore size distribution by dip-coating. The influence of solid loadings and coating time was examined. Based on the experimental results, a simple model was put forward to more clearly understand the process of wet membrane formation on this kind of support.

3. An improved solid state reaction was introduced to prepare Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> powder with high sintering density and conductivity. This method has merits of simple processing and low cost and is very suitable for mass production.

Spherical powder of pure phase was obtained after calcination at 600°C. For the specimen sintered at 1350°C from the powder calcined at 700°C, it had the highest relative density of 95%. The conductivity was 0.083 S/cm at 800°C with an activation energy of 67.8 kJ/mol between 600 and 800°C, which agrees well with those reported in the literature and obtained by chemical coprecipitation in our lab.

# 致 谢

本论文是在刘杏芹教授的悉心指导下完成的。导师渊博的学识和 灵活的科研方法,给学生留下了深刻的印象;导师严谨求实的治学态 度和为人师表的作风让学生终身受益。作者在此向她表示深深的谢 意。

三年来, 孟广耀教授、彭定坤教授、夏长荣副教授对作者也给予 了大量的帮助和关心。在此也向他们表示衷心的感谢。

感谢结构中心的周贵思、孝凡庆夸各位老师和材料系的张万群老 师在样品测试方面给予的帮助。

感谢本实验室的所有同学在硕士期间所给予我的帮助,并感谢所有关心和鼓励我的朋友。

最后,特别感谢的是我的父母和家人,他们的关心和支持是我前 行永远的动力!

赖炜

二条数一条六日

刘杏芹和河车6月19日

# 第一章 无机陶瓷膜发展现状和趋势

# §1.1 无机陶瓷膜的发展现状

## 1.1.1 陶瓷膜的发展及其特点

1

膜科学与技术是现代科学技术的新领域。膜分离技术是自六十年代以来获得迅速发展的,有着广泛的应用前景的新技术。它是借助于特殊制备的具有选择性、透过性的薄膜,以压力差、温度差、电位差为动力,对气体或液体的混合物实现分离。

在膜科学技术领域中,开发较早的膜材料是有机聚合材料<sup>11</sup>,它在很多方面有独到的优点,例如有机膜具有韧性,能适应各种大小粒子的分离过程,制备相对较简单,易于成型,工艺也较成熟,且价格便宜,使其在当前的应用占据了极大的比例,但是它也有自身无法克服的缺点,如耐高温性能差、抗腐蚀性能差、恶劣环境中寿命短、易堵塞且不宜清洗及重复使用。

无机膜的研究始于本世纪 40 年代,其发展可分为 3 个阶段、用于铀同位素 分离的核工业时期、液体分离时期和以膜催化反应为核心的全面发展时期。通过这 3 个阶段的发展,无机膜分离技术在国外已初步产业化,尤其是陶瓷膜,80 年代初期成功地在法国的奶业和饮料(葡萄酒、啤酒、苹果酒)业推广应用后,其技术和产业地位逐步确立。在发展液体分离膜的同时,无机膜优异的材料性能日益得到重视,采用无机膜强化反应过程的研究成为多学科的研究热点。就目前现状而言,无机膜的研究与应用可分为 3 个领域。膜的制备、分离膜的应用、膜催化反应。无机膜及膜催化反应技术在化学工业、石油化工、食品工程、环境工程、电子工业等领域有着广泛的应用前景,其研究工作涉及材料科学、化学工程、物理化学等诸多学科,有关膜制备、膜输运过程、膜催化反应机理的研究必将推动相关学科,如纳米科学、表面化学、胶体化学、催化理论、微孔中分子运动等领域的发展,并有可能诞生出新的学科,具有极为重要的经济和社会意义,是值得大力发展的前沿领域。

近年来,陶瓷分离膜材料的研究和开发已逐渐引起人们的普遍关注[2-4]。与有机膜相比,陶瓷膜在许多方面有着潜在的应用优势。

- (1) 耐高温,使用温度达 400-800℃,适用于处理高温、高粘度流体。对于不适于化学清洗的情况,如食品、乳品、饮料和制药,陶瓷膜可以高温蒸汽清洗和消毒。
  - (2) 耐腐蚀,在酸碱和有机溶剂下稳定性好,使膜的应用领域和范围大大

### 拓宽。

~

- (3) 机械强度高,具有高结构稳定性,在高压或大压力差下不会变形,使用中表现出很好的耐磨、耐冲刷性能,可以用高压反冲法使膜再生。
  - (4) 使用寿命长,一般认为可 3-5 年,甚至 10 年。
  - (5) 清洁状态好, 无毒、易清洗。
  - (6) 抗微生物侵蚀。

### 1.1.2 陶瓷膜的分类

按照膜的致密程度,可将陶瓷膜分为致密膜和多孔膜二种: (1) 多孔膜。一般具有非对称多层复合结构,故称为支撑体膜。它的底层是几毫米厚的具有一定机械强度的大孔陶瓷支撑体,其孔径为 1-15μm; 支撑体上有一层或多层起实际分离作用的薄层。顶层的细孔尺寸分布必须要窄,平均孔径小于 1 纳米的称为气体分离(gas separation)膜; 平均孔径在 1-100 纳米的称为超滤(ultrafiltration)膜; 平均孔径在 0.1-1.0μm 的称为微滤膜(microfiltration)。为防止或减少在顶层膜制作过程中微细粒子穿透到支撑体孔中引起大孔堵塞,造成透过率降低,引入一层或多层厚度为 10-100μm 的过渡层,它的孔径介于顶层分离膜与底层支撑体之间。(2) 致密膜。主要指固体电解质膜,如离子导体氧化物膜(YSZ 等)和混合导体膜(钙钛矿型化合物等)。它的选择性高,但渗透率低,主要用于脱氢、部分氧化等的膜反应器的研究,以及固体燃料电池中的致密电解质膜。

根据陶瓷膜应用类型和潜力可将它们分为: (1) 钝态膜。依分子大小不同进行选择性分离。分离机理有努森扩散、表面扩散、毛细管凝聚和分子级筛分。 (2) 催化活性膜,具有催化层的钝态膜; (3) 固体电解质膜。由离子导体陶瓷

(2) 催化活性膜:具有催化层的钝态膜;(3) 固体电解质膜。由离子导体陶瓷材料制备,如用于电化学传感器的各种离子导体、高温氧化物和燃料电池的 YSZ 膜等。

#### 1.1.3 无机膜的制备方法

根据陶瓷膜材料、膜孔径、孔隙率、膜厚以及与支撑体的结构不同,陶瓷膜的制备方法也将多种多样,如表1所示。

从膜厚角度来说,有厚膜法和薄膜法。厚膜法包括悬浮粒子烧结法、流延法、压延法和丝网印刷法等; 薄膜法有 CVD 法、EVD 法、溶胶-凝胶法、等离子喷涂法等。

. 7

ر م

制备方法	代表材料	材料形状	常见微结构	膜厚度(μm)	猫文
悬浮粒子法	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , YSZ	管或板状厚膜	多孔	20-50	[5-6]
溶胶凝胶法	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub>	管或板状厚膜	多孔	1-2	[7-10]
流延法	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , YSZ	板状厚膜	致密	100-500	[11-13]
压延法	YSZ	板状厚膜	致密	>1	[14]
气相沉积法	Doped-CeO <sub>2</sub>	管或板状薄膜	致密	几个	[15-18]
挤压法	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	管状体材	多孔	1	[19]
注浆法	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	各种形状体材	多孔	/	[20-22]
凝胶浇注法	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , YSZ,	各种形状体材	致密	/	[23-25]
	La <sub>0.6</sub> Sr <sub>0.4</sub> Co <sub>0.8</sub> Fe <sub>0.2</sub> O <sub>3-8</sub>		或多孔		
丝网印刷法	YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-δ</sub>	板或条状厚膜	多孔	20-40	[26]

表 1 常见无机陶瓷膜制备方法

从膜材料孔隙率来说,CVD 法、EVD 法、流延法、压延法一般用于制备 致密陶瓷膜;溶胶-凝胶法、悬浮粒子烧结法和丝网印刷法可制备多孔陶瓷膜。

从原材料来看,悬浮粒子烧结法、丝网印刷法、流延法、压延法和凝胶浇注法是采用陶瓷浆料来成型的;溶胶-凝胶法则是将膜材料的金属醇盐作为起始原料的溶胶;气相沉积法则是将膜材料的金属氧化物(CVD/EVD)或螯合物(MOCVD)气化,再沉积到支撑体上。可见陶瓷浆料成型是应用最广泛的一种制备方法。

作为最早的陶瓷浆料成型工艺,注浆成型技术始于 19 世纪初。它将原料泥浆(泥釉)倒入吸水性型模内,使其形成一定壁厚的坯体。它被广泛用于陶瓷食具和卫生洁具的成型。近年来,此法应用于非粘土系的氧化铝或碳化硅、氮化硅、氧化铝等精细陶瓷制品。它通过加入少量的水溶性有机物与陶瓷粉体构成分散性良好的水基悬浮液,通过石膏吸除部分的水分,使浆料固化而获得一定的坯体强度。与金属铸造法及其它成型法相比,注浆成型法生产效率较低,但它可以成型复杂形状制品,成型设备费低,适合小批量生产。另一方面,由于多孔石膏模毛细管吸力随成型坯层的加厚而降低,故成型坯体截面较大时会产生明显的密度梯度。为克服浇注成型法缺点,国内外陶瓷学者通过不断地总结经验,把胶体和表面化学的理论引入到陶瓷浆料的成型技术中,再利用各种物理的辅助手段,从而使得注浆成型工艺得到了极大的发展,出现了多种浇注成型技术,如压力注浆成型、离心注浆成型、凝胶浇注成型、可溶性蜡模注浆工艺、直接凝固注浆法等。

# 1. 压力注浆 (Pressure Casting) 成型[20]

压力注浆是一种用来制作瓷器和复杂形状的耐火材料的成型技术。现在在某些工业中已能达到了机械化和相对自动化成型。在压力注浆过程中,模具是

**∕"**₹

- 1

一个具有一定形状的渗透支撑体,注浆时间由浆料压力来控制。对于一定厚度的制品,其注浆时间可以显著降低。

## 2. 离心注浆(Centrifugal Casting)成型[22]

离心注浆用于成型具有复杂形状、坯体密度要求非常高的高级陶瓷。通常 浆料成型方法在成型大截面制品时,固化面的推进速度符合抛物线的规律,因 而当成型厚度很大的制品时会产生密度梯度,另外对于多相复合材料体系,通 常的注浆方法常引起由于各相比重差异所致的相分离。该技术可解决上述常规 浆料成型中的问题,同时还可以通过沉淀分离去除浆料中的的大团聚及杂质杂 裹体,提高成型坯体的整体与局部均匀性及成型速度。

## 3. 凝胶浇注(Gel Casting)成型<sup>[27]</sup>

当浆料注入模具内,浆料中含有的一种粘接剂会发生聚合、或变成凝胶、或发生反应而形成一种键,从而使浆料在没有孔隙的模具中固化成坯件,且体积改变很小。模具可以是金属或高分子模具。坯体形状可以非常复杂。这种工艺因使用可以聚合或变成凝胶的粘接剂而常被称为凝胶浇注成型。

# 4. 直接凝固注浆 (Direct Coagulation Casting, 即 DCC) 成型[28]

首先制备出高固相体积分数、分散良好、流动性佳悬浮或泥浆,加入一种延迟反应催化剂把体系的 Zeta 电位从最大调至等电点,使其聚沉成型,其优点是工艺简单、易于操作、坯体具有一定的强度、固相体积分数高,是一种尚待深入研究、有着广泛应用前景的成型技术。

# 5. 可溶性有机模注浆 (Souble Mold Casting) 成型[29]

这种技术是采用可溶于某些有机溶剂的有机物制成模壳(内腔即为模型腔),模型有一个主要面为多孔质材料,这样浆料进入模型腔并充满各部分,部分液态介质在离心或所加外力作用下通过模型多孔部分排出,陶瓷颗粒固化而成坯体。固化后,将坯体与有机模壳放入适当溶剂中将模腔溶去,部分模壳材料还进入坯体以提高强度。这样坯体再经干燥即可烧结。

# 6. 海绵技术 (Sponge Technique) [30]

海绵技术是近年来发展的一种用来成型网状(开腔)多孔陶瓷,即将一个开腔高聚物海绵,浸入陶瓷浆料中。吸入浆料后,将海绵压制或通过一对滚轮而去除低粘度液体,焙烧去除高聚物,然后高温烧结把陶瓷粉末烧成一个网状结构。

# §1.2 无机陶瓷膜材料的发展趋势

### 1.2.1 陶瓷分离膜的应用前景

### 1. 分离过程中的应用

无机陶瓷膜已在食品加工等液体过滤过程中得到工业应用,如牛奶加工、果汁和酒的微滤以及诸如蛋、奶和酒类蛋白质的浓缩<sup>[31-35]</sup>。在化学工业上陶瓷膜优良的化学稳定性和机械性能而广泛应用于粘稠液体的分离、溶剂的回收和废水的净化等<sup>[36]</sup>。由于陶瓷膜可以在无菌条件下工作,并能经受住蒸汽消毒,因此在生物技术工业上很有前途,如物理法杀菌、细胞的分裂、代谢产物的分离<sup>[37-38]</sup>。另外在气体分离过程中的应用研究(如高温气体分离和膜反应器)已取得一定进展<sup>[39-40]</sup>。

## 2. 催化过程中的应用

陶瓷膜在催化过程中所具有的应用途径有: (a)分离器<sup>[41-42]</sup>。这是陶瓷膜在催化过程中具有的最基本的功能,即它至少应对产物之一起分离作用。(b)分离器和载体<sup>[43]</sup>。陶瓷膜一段为耐高温多元氧化物,它用作分离器的同时又可用作催化剂活性组分(特别是贵金属)的载体; (c)分离器和催化剂<sup>[44-45]</sup>。适当选择金属氧化物材料,可以使膜在用作分离器的同时又可用作催化反应的催化剂; (d)分离器和隔离器<sup>[46]</sup>。膜在反应器中一方面可使产物之一进行分离,另一方面又将膜反应器隔离成相互联系的两个区。适当利用这两个区则可以获得常规催化反应难以得到的反应结果。如在膜反应器的一侧进行环己烷脱氢(生成环己酮)反应而在另一侧进行苯酚加氢(生成环己烷)的反应。苯酚还原所消耗的氢,来自膜的另一侧环己烷脱氢。在 683℃下,苯酚的转化率为 39%,得环己烷的选择性为 95%。这种类型的膜催化,从催化工艺与催化技术的开发着眼,是十分值得重视的。

### 3. 氧化物固体燃料电池(SOFC)中的应用

当前,以多孔阳极、阴极陶瓷膜和致密电解质膜组成的 SOFC 研究和开发已得到世界范围的重视[47-48]。据预测,具有能量转换率高、无污染的 SOFC 技术可能在下个世纪初实现商业化,此后,逐步发展成为实用能源的一组成部分。

### 1.2.2 陶瓷膜的发展障碍

无机陶瓷膜具有许多有机膜无法比拟的优越性能,在微滤、超滤、反渗透

等液体分离,Knudsen 扩散、溶解扩散等气体分离,集反应、分离、催化于一体的化工膜反应器等领域有着广泛的应用及前景。因而,无机陶瓷膜应用研究倍受重视。自七十年代第一次出现有用的商品无机膜以来,现在最大无机膜公司的法国 SCT 公司(现属于 U.S.Filter 公司)也只能提供有限的产品,且价格昂贵。其主要原因是商品化进展缓慢,生产新型膜材的成本居高不下。

## 1. 实用性和成本

. المرز

**≠** 1

适用于商业化用的高质量支撑体是陶瓷膜分离组件进一步发展的关键。为满足在组装、支撑过程中与其它元件的匹配,支撑体必须严格要求: (1) 尺寸均匀性(即粗糙度、平直度); (2) 在高温应用中的热膨胀系数和化学惰性。作为薄膜的支撑体,它的表面粗糙度不能太大,孔径分布应窄,不应存在大缺陷或相对大的孔。以前开发的商业品支撑体是用于非膜应用,因此只能在某种程度上适合用于当今市场最大的微滤和超滤应用。用于开发气体分离膜的微滤支撑体,其应用状况不令人满意。

目前已成功地大规模生产大面积陶瓷膜并应用到微滤/超滤和生物分离过程中,但用于气体分离和膜反应器中的陶瓷膜只处在实验室小规模制备阶段。

据报道,陶瓷膜每单位面积的成本比有机膜高得多,但 Fain<sup>[49]</sup>认为用单位面积给有机膜定价是不合适的。要能与有机膜相抗衡,膜组件成本应下降三倍。然而不论怎么说,陶瓷膜总是比有机膜要贵些。

#### 2. 可靠性

避免膜组件断裂这类可靠性问题在大组件如膜反应器中尤显重要。仅靠改善材料性能是不能满意地解决这个问题的,应该还需要适当设计膜组件和过程。用于氧化铝基管状陶瓷膜组件高于 800℃的可靠高温密封技术是非常有用的,但其它形状和材料仍需进一步研究和开发。

#### 3. 长期稳定性

分离/渗透性能的稳定性包括(1)堵塞问题;(2)膜孔结构的稳定性。在几乎所有的液体分离应用中都存在堵塞问题。现在已开发出一些技术能满意地解决这个问题。当陶瓷膜受压时,其结构是非常稳定的,这意味着它们不在受压时能承受住大的压力差。这是高分子膜无法相比的优点。在腐蚀不是太严重的环境下进行液体分离,陶瓷膜的长期稳定性要比有机膜好,其使用寿命要比有机膜长得多。

在非常严重的腐蚀环境下 (pH<3 或 pH>9), 据报道陶瓷膜的化学稳定性不是特别显著,故需进一步研究。长期使用后的支撑体管出现爆破问题可能表明

陶瓷粒子间接触点的局部腐蚀。

## 4. 表面积与体积之比

بالمر

J.,

对于高分子膜,大表面积与体积比是可以获得的。然而与有机膜相比,同样膜面积的组件,陶瓷膜组件要大 1000 倍。这是因为有机膜可以制成中空纤维、螺旋形等。但在许多应用中,陶瓷膜的渗透率却比有机膜高得多。这样若生产一定体积产品的陶瓷膜组件尺寸可以与有机膜一样<sup>[49]</sup>。然而,在工业装置或废水处理中大量产品的生产要求大的膜(反应器)体积。提高陶瓷膜面积/体积比的一种途径是使用多通道和蜂巢结构。

## 5. 高分离系数与高渗透率的最佳组合

通常,尽可能提高膜分离系数是研究者的第一需要。然而,要减小膜分离(反应器)装置的尺寸,高的渗透率也是十分需要的。对一定膜材料和结构,降低膜厚可提高通量,但分离层越薄,越容易形成缺陷而降低了分离系数。大孔支撑体上高质量介孔分离层的厚度最理想应为 5-10µm。对氧分离的致密膜,当膜厚伪 0.1~0.3mm 的临界厚度时,降低膜厚对通量影响不大。这是由于受表面过程渗透的动力学限制。在这种膜上复合一层具有吸附作用的多孔涂层或金属-氧化物复合膜可解决这个问题。在多孔支撑体上制备厚度只有几个微米的致密膜仍有待解决。

阻碍支撑体分离膜快速发展的一个重要障碍是缺乏能直接测量分离层的孔隙率和孔径分布的方法。

#### 1.2.3 先进陶瓷膜材料的发展趋势

为解决以上问题,目前无机陶瓷膜呈下列发展趋势:

- (1) 采用非对称多层复合膜以得到高的渗透率和高的选择性:
- (2) 研制低成本、高质量(粗糙度低、平直度好、强度高)的支撑体,以适应 超薄、无缺陷分离层复合膜合成需要;
- (3) 发展和完善无机陶瓷膜制备技术,以获得所需的高质量陶瓷膜:
- (4) 扩大陶瓷膜材料研究的范围。目前研究较多的材料有 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub> 和 SiC 等,TiO<sub>2</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、TiC、云母、莫来石等氧化物和非氧化物正处在研究阶段:
- (5) 缺少对复合膜的传质研究,膜合成的许多方面需从理论上加以研究;
- (6) 发展和完善陶瓷膜的应用技术,提高其实用性。

# 1.3 论文立题目的和意义

陶瓷微滤膜具有良好的热、机械、化学稳定性和使用寿命长等优点,制作成本较低,是已商品化无机膜的主要品种,广泛用于食品和饮料工业、环境工程的液体过滤、污水处理、催化反应等领域。由于存在着潜在的巨大应用市场,陶瓷微滤膜的制备工艺技术已视为高度商业机密。要发展中国的高技术产业,加快我国陶瓷微滤膜工业的迅速崛起,开发和研究适当的陶瓷微滤膜制备工艺和技术,已成为我国膜工业持续发展的当务之急。

基于以上陶瓷膜材料发展趋势,并结合本实验室在陶瓷膜方面已开展的研究和相应的实验条件,提出了本论文的总体目标,即采用悬浮粒子法制备较高质量的 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 微滤膜,同时深入探讨工艺过程中存在的科学问题。具体来说分为三个部分:

- (1) 采用一种不同于传统研究手段的方法研究α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 悬浮液的分散和稳定行为。即首先从分散剂聚丙烯酸水溶液出发,研究分散剂水溶液的行为,再研究粉体的引入给整个悬浮液体系带来的影响。
- (2) 进一步完善悬浮粒子浸涂法制备高质量管状 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 微滤膜工艺,尝试在工业级大孔支撑体上涂制较高质量的微滤膜,并建立一套支撑体膜微结构的评价装置与方法,为我国商业化生产提供技术保障。
- (3) 发展一种操作简单、成本低廉的的改进的固相反应法制备具有较高电导率 的掺钐氧化铈电解质。

**>**1

# 参考文献

- [1] D. R. Loyd, Materials Science of Synthetic Membranes, Am. Chem. Soc., Washington DC, 1985
- [2] Yue-sheng Lin, The doctoral degree thesis of University of Cincinnati, University of Cincinnati (USA), 1992
- [3] M. A. Anderson, M. J. Gieselman, Q. Y. Xu, J. Membr. Sci., 39, 243(1988)
- [4] K. Itaya, S. Sugawara, K. Arai, S. Saito, J. Chem. Engrg. Japan, 17, 514(1984)
- [5] 张卉,顾云峰,王焕庭,刘杏芹,孟广耀,"α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 微滤膜的烧结过程动力学",材料 研究学报,13(3), 254-249(1999)
- [6] 王沛,徐南平,时钧,"管式陶瓷微滤膜的制备研究", *膜科学与技术*,16(3),52-57(1996)
- [7] 彭定坤, 夏长荣, 孟广耀等, "溶胶凝胶法制备取向性氧化铝陶瓷超滤膜", 高等学校 化学学报, (8), 1093(1993)
- [8] D.Gallagher and L.C.Klein, "Silica membranes by the sol-gel process", J. Colloid Interface Sci., 109, 40(1986)
- [9] J.Etienne, A.larbot, A.Julbe, et al, "A microporous zirconia membrane prepared by the Sol-Gel process from zirconyl oxalate", J. Membr. Sci., 86, 95-102(1994)
- [10] Y. S. Lin, K. J. Veir, A. J. Burggraaf, "Thermal stability and its improvement of the alumina membrane top-layers prepared by sol-gel methods", J. Materials Science, 26, 715-720(1991)
- [11] P. Boch, T. Chartier, M. Huttepain, "Tape casting of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> Laminated Composites, J. Am. Ceram. Soc., 69(8), c191-192(1986)
- [12] E. P. Hyatt, "Making thin, flat ceramics", Ceram. Bull., 65, 637(1986)
- [13] D. Das, S. Bandyopadhyay, D. Chattopadhyay, H. S. Maiti, "Tape-cast ceramic membranes for microfiltration application", *J. Membr. Sci.*, 31, 5221-5225(1996)
- [14] N.Q. Minh and T. Takahashi, "Stack design and fabrication", in Science and technology of ceramic fuel cells, 1995 Elsevier Science B.V., The Netherlands.
- [15] Y. S. Lin, A. J. Buggraaf, "CVD of solid oxide in porous substrates for ceramic membrane modification", AIChE J., 38, 445(1992)
- [16] M. Pan, G.Y. Meng, H.W. Xin, C.S. Chen, D.K. Peng, Y.S. Lin, "Pure and doped thin films prepared by MOCVD process", Thin solid films, 324(1-2), 89-93(1998)
- [17] S. C. Singhal, "Advances in tubular solid oxide fuel cell technology", in Proceedings of SOFC-IV, Eds., M. Dokiya, O. Yamamoto, H.T agawa, S. C. Singhal, 1995, p195-207
- [18] M. Pan, G.Y. Meng, C.S. Chen, D.K. Peng, Y.S. Lin, "MOCVD synthesis of yttria doped perovskite type SrCeO3 thin films," Mater. Lett., 36, 44-47(1998)

- [19] H. T. Wang, X. Q. Liu, F. L. Chen, G. Y. Meng, O. T. Sorensen, "Kinetics and Mechanism of Sintering Process for Macroporous Alumina Ceramics by Extrusion", J. Am. Ceram. Soc., 81(3), 81(1998)
- [20] T. M. Gainer, J. A. Carter, Am. Ceram. Soc. Bull., 43(11), 9-11(1964)
- [21] E. G. Blanchard, "Pressure casting improves productivity", Am. Ceram. Soc. Bull., 67, 1680-83(1991)
- [22] F. F. Lange, US Patent, 4624808(1986)

- [23] H. T. Wang, X. Q. Liu, G. Y. Meng, "Porous α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ceramics Prepared by Gelcasting", Mater. Res. Bull., 32(12), 1705(1997)
- [24] Yunfeng Gu, Xinqing Liu, Guangyao Meng and Dingkun Peng, "Porous YSZ ceramics by water-based geleasting", Ceramics International, 1999, in press
- [25] H. T. Wang, X. Q. Liu, H. Zheng, and G. Y. Meng, "Gelcasting of La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.8</sub>O<sub>3.5</sub> from oxide and carbonate powers," Ceramics International, 25, 177-181(1999)
- [26] G. Y. Meng, G. Y. Bao, D. K. Peng, Chinese Patent, No.87103947(1997)
- [27] O. O. Omatete, M. A. Janney and R. A. Strehlow, "Gelcasting-a new ceramic forming process", Am. Ceram. Soc. Bull., 70, 1641-6 (1991)
- [28] Gauckler L. G., Graule T. J., Baader F. H., in 5th International Symposium on Ceramic Materials and Components for Engines, 29, May-1, June, 1994, China
- [29] 小岛康一, 特许公报 (A), 昭 62-246205
- [30] J. Saggio-Woyansky and C. E. Scott, Am. Ceram. Soc., Bull., 71(11), 1674-1682(1992)
- [31] R.Malmberg, S.Holm, "Low bacteria skim milk by microfiltration", North. Eur. Food Dairy J., 1(1988)75-77
- [32] R. R. Bhave, J. Guibaud, V. Venkataraman, "Inorganic membrane in food and biotechnology application", in inorganic membranes: sythesis, chacteristics and application, R. R. Bhave, Van Nostrand Reinhold, (eds) New York, chapter 8(1991).
- [33] U. Merin, G. Daufin. "Separation processes using inorganic membranes in the food industry", in Proc. 1st Intern. Conf. Inorganic membranes: 3-6 July (1990)271-81. Montpellier.
- [34] G. M. Rios, B. Tarodo de la Fuente, M. Bennasar, C. Guizard. "Crossflow filtration of biological fluids on inorganic membranes: a first state of the art", in Developments in Food Preservation, ed. S. Thorne, Elsevier Science Publishing Co., New York, (1989) p131-175.
- [35] J. Guibaud. "Some applications of Membralox ceramic membranes", in Proc. 1st Int. Conf. Inorg. Membranes, 3-6 July, (1990)343-348. Montpellier.
- [36] C.Soma, M. Rumeau, C.Sergent. "Use of mineral membranes in the treatment of textile effluents", in Proc. 1st Into. Conf. Inorganic membranes, 3-6 July, (1990) 523-526. Montpellier.

- [37] K. H. Kroner, H. Schutte, H. Hustedt, M. R. Kula, "Cross-flow filtration in the downstream processing of enzymes", *Process Biochem*, 19(2), 67-74(1985)
- [38] R. Datar, "Centrifugal and membrane filtration methods in biochemical separation", Filtration and Separation, 21(6), 402-406(1984)
- [39] H. P. Hsieh, R. R. Bhave, H. L. Fleming, "Microporous alumina membranes", J. Membr. Sci., 39(3), 221-241(1988)
- [40] J. Zaman, A. Chakma, "Inorganic membrane reactors-reviews", J. Membr. Sci., 92(1994)
- [41] Y. Nigara, B. Cales, Bull. Chem. Soc. Japan, 59, 1997(1986)
- [42] S. Uemiya, N. Sato, H. Ando, T. Matsuda, E. Kikuchi, Applied Catalysis, 67, 223(1991)
- [43] M. Moskovits, U. S. Patent, 4, 472, 553(1984)
- [44] J. N. Armor, Applied Catalysis, 49, 1(1989)
- [45] E. A Hashun, U. S. Patent, 4, 791, 179(1988)
- [46] N. I. Basov, Membr. Katal, 117(1985)

و 'مد

- [47] S. P. S. Badwal, K. Foger, "Solid Oxide Electrolyte Fuel Cell Review", Ceramics International, 22, 257(1996)
- [48] Meng Guangyao, Liu Wanyu, Peng Dingkun, "New Solid State Fuel Cells-Green Power Source for 21st Centry", in Proceedings of the 97th Xiangshan Science Conference on New Solid State Fuel Cells, edited by Meng Guangyao, Liu Wanyu and Peng Dingkun, Xiangshan, Beijing, June 14-17, 1998, p.1-19
- [49] D. E. Fain, "Inorganic membrabes: the new industrial revolution," in Proceedings of the Third International Conference on Inorganic Membranes, Yi Hua Ma (ed.), 10-14 July 1994, Worcester, MA, USA, Worcester Polytechnic Institute, 100 Institute Road, Worcester, MA 01609, USA, pp. 365-380

# 第二章 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 悬浮液的分散及稳定性研究

氧化铝陶瓷微滤膜具有良好的热、机械、化学稳定性和使用寿命长等优点,制作成本较低,是已商品化无机膜的主要品种,广泛用于食品和饮料工业、环境工程的液体过滤、污水处理、催化反应等领域[1]。这种多孔陶瓷膜一般是在大孔氧化铝支撑体上以悬浮粒子法涂制上具有分离功能的微滤膜层(孔径从 0.1 um 到数 um)。悬浮粒子法核心是得到稳定分散的悬浮液(又称浆料),因此本章着重对 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>悬浮液的分散及稳定性进行研究。

# §2.1 陶瓷悬浮液分散理论

陶瓷悬浮液的稳定分散一般包括润湿、机械粉碎及分散稳定三个过程。润湿是颗粒与空气、颗粒与颗粒界面被颗粒与溶剂、分散剂等有机助剂界面取代的过程; 机械粉碎是大颗粒细化、团聚体解聚并被再润湿、包裹吸附的过程; 分散稳定是胶态颗粒在静电斥力与空间位阻等斥

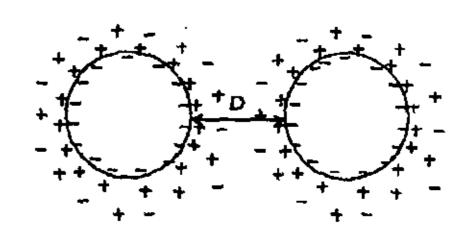


图 1 静电稳定示意图

力作用下屏蔽范氏引力,不再聚集的过程。在悬浮液体系中,颗粒间总的作用势能 $V_T$ 为 $V_T = V_A + V_R^E + V_R^S$ ,其中 $V_A$ 是 Van der Waals 引力势能, $V_R^E$ 是静电排斥势能, $V_R^S$ 是空间位阻势能,陶瓷悬浮液的分散就是通过控制这些势能之间的相对关系从而调节总的作用势能。

### 2.1.1 静电稳定机理

1 .,

本世纪中叶,前苏联的 Derjaguin 和 Landau<sup>[1]</sup>与荷兰的 Verwey 和 Overbeek<sup>[2]</sup>分别提出了憎液胶体稳定性的定量理论,后被统称为 DLVO 理论。该理论主要讨论了颗粒表面电荷与稳定性的关系。静电稳定是指通过调节 pH 值和外加电解质等方法,使颗粒表面电荷增加,通过双电层静电斥力实现体系的稳定,如图 1 所示。根据 DLVO 理论,体系的稳定性是通过 Van der Waals 引力能 $V_A$ 与双电层斥力能 $V_R^E$ 的平衡来调控。两颗粒间总的作用势能: $V_T = V_A + V_R^E$ 

对于 Van der Waals 引力能 $V_A$ , Hamaker 推导的公式为:

$$V_A = \frac{-A}{6} \left( \frac{2}{S^2 - 4} + \frac{2}{S^2} + \ln \frac{S^2 - 4}{S^2} \right)$$
。在 H 很小时, $V_A = \frac{-Ar}{12H}$ 。其中,A 为

Hamaker 常数; r 为颗粒半径; R 为两颗粒中心之间的距离; S = R/r; H = R - 2r, 是两颗粒间的最短距离。

对于双电层斥力能 $V_R^E$ ,DLVO 推导的斥力能公式为:

①颗粒大,双电层薄(kr>>1)时: 
$$V_R^E = \frac{\mathcal{E}r\varphi_0^2}{2} \ln\{1 + \exp[-k(R-2r)]\}$$

②颗粒小,双电层厚(kr<<1)时: 
$$V_R^E = \frac{\varepsilon r \varphi_0^2}{R} \left\{ \exp\left[-k(R-2r)\right] \right\}$$

其中,1/k 为双电层厚度; $\varepsilon$  是溶剂的介电常数; $\varphi_0$  为颗粒表面电势。

根据引力能和斥力能公式得到的总的势能曲线如图 2 所示:颗粒彼此接近时,斥力势能与引力势能同时增大,但在不同距离区间对能同时增大,但在不同距离区间和不同。势能曲线的最大值是颗粒聚集必需克服的活化能即势全,势全的数值取决于颗粒大小和势势全的表面势能。两个最小值即势阱,当两颗粒接近时,在第二最小

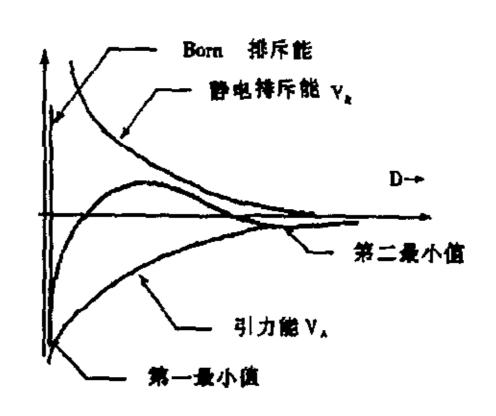


图 2 两颗粒的总势能图

值产生絮凝,是可逆的,通过搅拌可再分散;在第一最小值发生聚结,是不可逆的。

势能曲线表明获得稳定分散体系的途径为:增加能量势垒高度以防止颗粒进入第一极小值,这可以通过控制颗粒大小和表面电势能实现,一般势垒高度应大于 15kT。常用于单纯静电稳定的分散剂<sup>[3][4]</sup>一般为小分子量、离子带电量高的电解质,如:焦磷酸钠、六偏磷酸钠、柠檬酸盐等。值得一提的是:由于陶瓷颗粒表面存在净电荷,有时不外加分散剂,只调节 pH 值也可达到颗粒的悬浮稳定。

#### 2.1.2 空间位阻稳定机理

空间位阻稳定[5][6][7]是通过添加高分子聚合物,聚合物分子的锚固基团吸附

在固体颗粒表面,其溶剂化链在介质中充分伸展,形成位阻层,充当稳定部分,

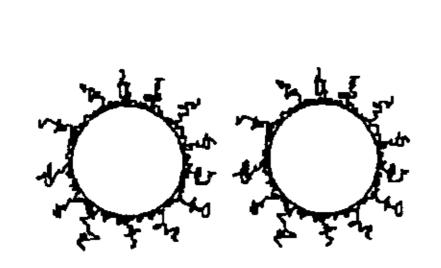


图 3 空间位阻稳定示意图

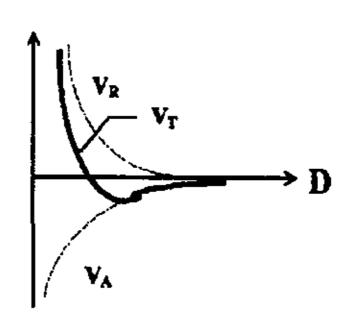


图 4 空间位阻稳定势能作用

阻碍颗粒的碰撞聚焦和重力沉降,如图3所示。

当两个颗粒距离小于聚合物吸附层厚度两倍时,吸附层相互作用引起 Gibbs 自由能变化  $\Delta G$ 

 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ,  $\Delta H \times T \times \Delta S$  分别是这个过程的焓变、温度和熵变。

稳定性的判定为: 当  $\Delta G < 0$  时,将产生絮凝或凝结; 当  $\Delta G > 0$  时,分散体系趋于稳定。产生  $\Delta G > 0$  ,使体系达到稳定分散的条件如下:

ΔΗ	$\Delta S$	$ \Delta H /T \Delta S $	$\Delta G$	类	型	凝	结
+	+	>1	+	焓稳定		加热	
-	-	<1	+	熵稳定		冷却	
+	-	/	+	复合稳定		不出现	

表 1 空间稳定类型

聚合物作为分散剂在不同分散体系中的稳定作用,在理论和实践中都已得到验证,但产生空间位阻稳定效应必需满足两个条件:①锚固基团在颗粒表面覆盖率较高且发生强吸附,这种吸附可以是物理吸附也可以是化学吸附;②溶剂化链充分伸展,形成一定厚度的吸附位阻层。一般认为,应保持颗粒间距大于 10~20 nm。颗粒间势能作用如图 4 所示。解释空间位阻稳定作用的理论基本上分为两类:第一类是以严格的统计学为根据的熵稳定理论;第二类是以聚合物溶液的统计热力学为根据的渗透斥力(或混合热斥力)稳定理论。单纯空间位阻稳定的分散剂[3][4]为分子量高、非离子型聚合物,如:阿拉伯树胶、明胶、桃胶、羧甲基纤维素、聚乙烯醇、聚乙二醇、鲱鱼油等。

#### 2.1.3 静电位阻稳定机制

静电位阻稳定,是固体颗粒表面吸附了一层带电较强的聚合物分子层,带电

×

的聚合物分子层既通过本身所带电荷排斥周围粒子,又用位阻效应防止布朗运动

的粒子靠近,产生复合稳定作用。其中静 电电荷来源主要为颗粒表面净电荷、外加 电解质和锚固基团高聚电解质。颗粒在距 离较远时,双电层产生斥力,静电主导; 颗粒在距离较近时,空间位阻阻止颗粒靠 近,如图 5 所示。

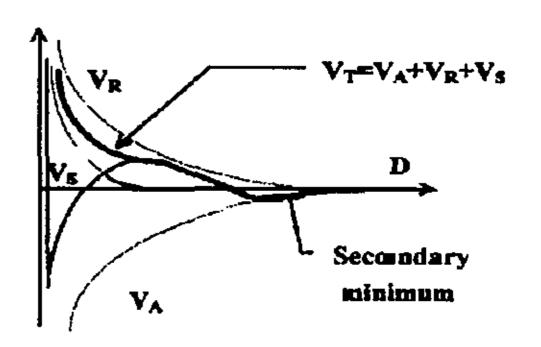


图 5 静电位阻稳定机制势能作用

## 2.1.4 陶瓷浆料稳定分散的调控

陶瓷颗粒稳定分散体系的理想状态是一定时间后沉降体积分数为零。陶瓷微 粒表面活性高、密度大,同时分散的粒子并非静止的粒子,平均而言,每个布朗 运动的粒子具有 kT 的动能,碰撞聚集及重力沉降对陶瓷浆料稳定性影响很大。 陶瓷浆料稳定分散的调控主要应考虑三方面因素:1粒径、粒度分布与颗粒表征: 2 分散剂等有机助剂的选择与最佳用量; 3 pH 值的调节。首先,陶瓷作为一门 粉体科学,颗粒及颗粒行为对制备工艺、材料性能至关重要,应对粉体纯度、颗 粒大小及尺寸分布、颗粒团聚程度、比表面积、化学活性等进行测试与表征。不 论是 DLVO 理论还是空间位阻稳定效应,最佳适用粒子为胶粒 (1~1000 nm)。 所以,对超细粉体,通过超声、球磨等手段实现团聚打开、颗粒细化,使陶瓷颗 粒分布于胶粒区间内尤为重要;同时也可对粉体表面电荷、表面酸碱吸附位作必 要的调节,以获得良好的分散性。其次,利用调节 pH 值来控制颗粒表面电势, 通过双电层产生的静电斥力形成一定的垫垒,防止颗粒聚集。最后,根据不同分 散理论,针对不同陶瓷颗粒的不同表面特性,选择、设计、合成新型分散剂,并 通过实验确定分散剂的最佳用量,使陶瓷颗粒处于稳定的单分散状态。通常设计 的分散剂主要是接枝共聚物 (Graft copolymer)和嵌段双亲聚合物 (Amphipathic block)电解质。接枝(嵌段)聚电解质的主链 (锚固基团)含有对陶瓷颗粒表面吸附 位和官能团有亲和作用的活性基,能牢固吸附在颗粒表面,接枝(嵌段)在主链 (锚固基因)上的侧链(尾链)为亲溶剂型,与溶剂有较高的相容性,充分伸展形 成空间位阻稳定层,并可电离出离子产生静电斥力,空间位阻与静电斥力产生复 合稳定作用。

# §2.2 聚丙烯酸 (PAA) 水溶液研究

从上面的陶瓷浆料分散理论中知道,在陶瓷粒子悬浮液体系中引入聚电解质 分散剂实现静电位阻作用能改善悬浮液的分散行为。聚丙烯酸[Poly(acrylic acid), 简称 PAA]是在陶瓷工艺中常用的一种聚电解质分散剂, 在碱性条件下 PAA 链上 的羧基基团发生离解而带有负电荷,这些基团可吸附在中性或弱碱性的陶瓷粉体 的表面,从而改变了粉体颗粒的带电状况而增加了粉体粒子之间的静电斥力,由 于这些长分子链本身的位阻作用,促使粒子分散和起抗凝聚作用,因此 PAA 的 分散机理既有静电作用(electrostatic)又有位阻作用(steric),通常把这种分散机理 称为静电位阻作用(electrosteric)。目前,对由陶瓷粉体和 PAA 组成的悬浮液体系 中 PAA 在粉体表面的吸附行为以及处于吸附态(absorbed)的 PAA 所起的分散 作用研究的较多,且取得了一些进展[8-10]; 然而在实际应用中,由于悬浮液的操 作通常在碱性条件下进行,在碱性条件下 PAA 的吸附通常是低亲和[9](low affinity) 的,这样悬浮液中并不只是有吸附态的 PAA,而经常会存在着自由(free)的 PAA 分子,特别是为了得到稳定的悬浮液,人们往往加入过量的 PAA。对这些自由 PAA 分子在悬浮液中所起的作用却研究的不甚清楚,加之通常的研究多是以陶 瓷粉体出发,研究添加 PAA 后给悬浮液体系带来的变化。本论文则尝试采用了 一种不同于传统的研究悬浮液分散的方法,首先从不含陶瓷粉体的 PAA 溶液出 发,研究它在不同条件下的流变行为,然后研究粉体的加入给整个体系的流变性 所带来的变化,这可能会更好的理解自由 PAA 分子在悬浮液中所起的作用,从 而完善对悬浮液陶瓷粉体—PAA 相互作用的认识。

#### 2.2.1 PAA 水溶液的制备过程

实验中聚丙烯酸 PAA 为实验室自制,分子量分别为 100,000 (PAA1)和 50,000 (PAA2),将 PAA 按一定的比例和水混合制备 PAA 水溶液,用 NaOH 调节 pH 值。

用 pHS-25 型数字酸度计(上海雷磁仪器厂)测量 PAA 水溶液的 pH 值; 以 NDJ-1 型旋转粘度仪(上海天平仪器厂)测量 PAA 水溶液的表观粘度.

## 2.2.2 pH 对 PAA 水溶液的流变性的影响

如图 6 是分子量 Mr=50,000,浓度为 0.5g/100ml 的 PAA 溶液的粘度随 pH 的变化关系图。从图中可以看到随着 pH 的增加,PAA 溶液的粘度先是比较明显的增加,当 pH 达到 7 时,粘度的增加变得非常缓慢,在  $pH\approx8$  时达到最大粘度,

接着溶液的粘度缓慢减小,直到达到9以后溶液的粘度才明显下降。

PAA 在水中的离解反应为

PAA 随碱性的增加离解程度增加,与单酸不同的是,由于离解基团之间的是,由于离解基团之间的进一步离解基团之间的进一步离解基团之间的进一步离中的离子链看作是通常意义上的意义上的意义上的大路看作是通常意义上的大路,PAA 溶液的粘度与离液的大路,PAA 溶液的粘度与,PAA 离子化程度和构型的研究,是不知道在酸性条件下PAA的离解表面上较柔软,所以粘度比较不知到7时,PAA链的时,PAA链

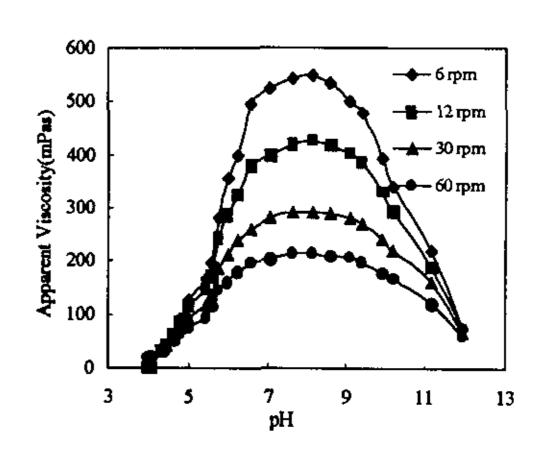


图 6 PAA 溶液的粘度—pH 变化关系 (Mr=50,000, 浓度为 0.5 g/100 ml)

Fig.6 Dependence of viscosity of PAA solution on pH (Mr=50,000, 0.5 g/100 ml)



图7 PAA高分子链随碱性增加伸展示意图

上的羧基基团的离解程度增加的很快,一方面使得高分子链的刚性程度快速增加,另一方面高分子链逐渐伸展,高分子链的伸展相当于增加了高分子链的纵横比,可把此时的高分子链看作是有一定纵横比的棒状粒子,如图 7,这种粒子具有较大的不对称性,所以溶液的粘度逐渐增加;当 pH >7 时,离解程度已较高且离解速度变慢,同时 PAA 链已基本是伸展态,所以粘度随 pH 变化不大。在 pH 约为 8 时 PAA 溶液的粘度达到最大值后,继续增大 pH 使得溶液的粘度逐渐减小,这可能是因为当 pH 约为 8 时 PAA 的离解程度已经接近 90 %,这时高分子链的刚性程度和链间距离已变化不大,但是增加 pH 可以提高  $\xi$  电位(如果把高分子链比作粒子),提高  $\xi$  电位可以增加静电斥力,因此降低了溶液的粘度。也就是说在强碱性条件下,高的离子强度产生的静电屏蔽减弱了负电基团之间的静电斥力,使得高分子链的刚性减弱而且又开始弯曲;同时由于溶液中存在着大量的 $OH^-$ ,高分子链间通过氢键互相连接起来并从溶液中析出,所以溶液中出现混浊而且粘度减小。

比较图 6 中的四条曲线还可以看到在不同的剪切速度下,PAA 溶液的粘度并不相同,说明在这种条件下 PAA 溶液是非牛顿流体。随着剪切速度从 6 rpm增加到 60 rpm, 在各种 pH 条件下溶液的粘度都是减小的,表现出剪切变稀(shear thinning)的行为; 当 pH <6 时,剪切变稀行为并不明显,而 pH >6 时 PAA 溶液的剪切变稀比较明显,在 pH 为 7~9 的范围内剪切变稀的现象最为明显: 在 60 rpm剪切速度下的溶液的粘度只有 6 rpm 下的 1/3。在 pH >6 的情况下,根据上面的讨论,如果把这时的高分子链看作是有一定的纵横比的棒状粒子,这种粒子具有较大的各向异性。在低剪切力下,这种棒状粒子杂乱无章的排列在溶液中,增加了流动时的阻力,降低了整个溶液的流动性; 而在高剪切力的作用下,这种棒状粒子可以沿剪切力的方向发生重定向(reorientation),重定向减小了整个体系的能量耗散[13],表现为溶液的粘度减小。

## 2.2.3 PAA 浓度对 PAA 水溶液流变性的影响

如图 8 是在 pH 分别为 4.5, 8, 11 和 11.5 的条件下 PAA (Mr=50,000) 溶液 的粘度(60 rpm)随 PAA的浓度的变化 关系图。在四种 pH 条件下 PAA 溶液的 粘度都随着浓度的增加而增加,但变化 关系并不是一样的。在 pH=4.5 和 8 时, 溶液的粘度随浓度基本是线性增加的, 这与稀悬浮液的粘度随固含量的变化关 系是一致的。由上面的分析我们知道这 是由于在这两种 pH 条件下 PAA 溶液和 稀悬浮液是类似的缘故;在pH=11和11.5 时,这种线性关系就不太好,PAA 溶液 的粘度---浓度关系呈现较为复杂的变化 关系,由上面的分析我们知道这可能是 因为在这种强碱性条件下,溶液中的 PAA 由于已开始存在着相互作用,这时 PAA 溶液已不能近似看作稀悬浮液。



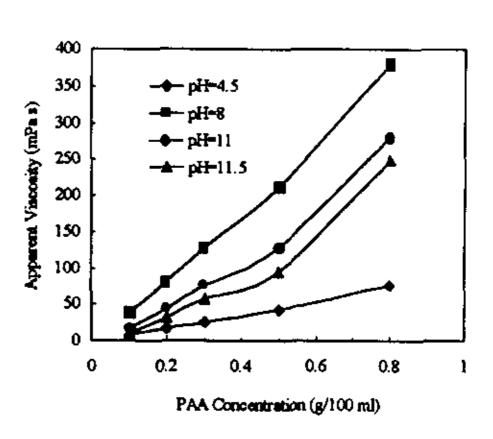


图 8 PAA 浓度对 PAA 溶液粘度的影响, Mr=50,000

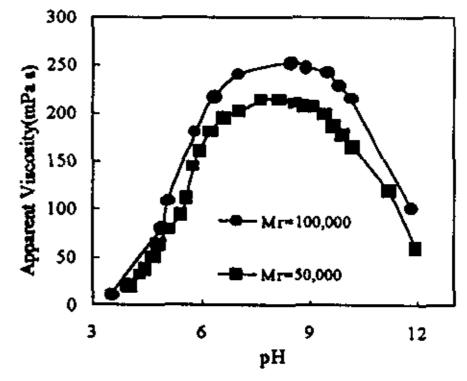


图 9 不同分子量下 PAA 溶液的粘度—pH 关系

. 7

相同浓度的分子量为 100,000 的 PAA 溶液的行为与分子量为 50,000 的 PAA 溶液的行为非常相似。图 9 为浓度均为 0.5g/100 ml 而分子量分别为 50,000 和 100,000 的 PAA 溶液在 60 rpm 的剪切速度下的粘度随 pH 的变化关系。可以看到两种分子量的 PAA 溶液的粘度—pH 变化关系基本是相同的,不同的是在各种 pH 条件下 PAA 分子量越大,PAA 溶液的粘度越大,这是因为分子量越大,分子量的刚性和构型变化对整个溶液的影响越大。

#### §2.3 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 悬浮液的分散及稳定性研究

#### 2.3.1 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 悬浮液的制备过程

实验中原料为平均粒径为分别为 lum, 5um, 10um, 聚丙烯酸 PAA 为实验室自制,分子量分别为 100,000 (PAA1)和 50,000 (PAA2)。将  $Al_2O_3$ 粉体、PAA 按一定的比例和水混合,球磨后制得悬浮液,用 NaOH 调节 pH 值。分散剂含量是用相对于  $Al_2O_3$ 粉体的量(dwb, dry weight basis)来表示。

用 pHS-25 型数字酸度计(上海雷磁仪器厂)测量悬浮液的 pH 值;以 NDJ-1 型旋转粘度仪(上海天平仪器厂)测量悬浮液液的表观粘度;将悬浮液倒入沉降管中,测量一定时间后沉降管底部 10%体积悬浮液中的粉体重量来表征悬浮液的稳定性。

#### 2.3.2 在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上 PAA 的吸附对 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 悬浮液粘度的影响

在本实验中,由于条件所限无法采用常规的测量吸附量的方法,所以采用了从粘度测量推算吸附量的方法。图 10 是在浓度分别为 0.1g/100ml 和 0.2g/100ml 的 PAA(Mr=50,000)溶液中加入平均粒径为 5um的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉体,在浓度为 0.1 g/100 ml 的 PAA溶液中加入平均粒径为 1um 的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉体后悬浮液的粘度随 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 加入量的关系图(pH=9)。可以看到 PAA溶液加入 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉体后,悬浮液的粘度先是随固含量的增加而减少,达到极小值后又缓慢上升,到达某一特定固含量时粘度随固含量的增加而快速增大。

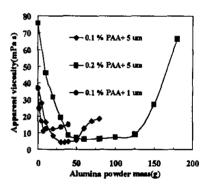


图 10 PAA 溶液中加入的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含 量对悬浮液体系粘度的影响 (pH=9)

在加入  $Al_2O_3$  粉体之前,0.2g/100ml 纯 PAA 溶液的粘度(76mPa s)是 0.1g/100ml 纯 PAA 溶液(38mPa s)的两倍,由 2.2.3 的分析不难看出这是由于 PAA 的浓度也是两倍的关系。当加入平均粒径为 5um 的  $Al_2O_3$  粉体后,整个悬浮液体系的粘度随之减小,对 0.1g/100ml PAA 溶液来说,当固含量约在 30g/100ml 时悬浮液体系粘度减小到最小值;对 0.2g/100ml 的 PAA 溶液来说,当固含量约在 60g/100ml 悬浮液体系粘度减小到最小值,固含量恰巧也是两倍的关系。这就是说相对于溶液中的 PAA 来讲,达到最小粘度时的  $Al_2O_3$  粉体/PAA 的比例是相等

的(30g/100ml: 0.1g/100ml = 60g/100ml: 0.2g/100ml)。这可以合理解释为当 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉体加入到 PAA 溶液(图 11a)后,粉体表面吸附了溶液中的 PAA(1)当粉体含量少时(图 11b),粉体表面所能吸附的 PAA 的量也很少,悬浮液中仍有大量剩余的"自由"(free) PAA,而粉体对悬浮液粘度的贡献小,悬浮液的流变性主要取决于"自由"PAA,所以由于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉体加入量的增加减少了悬浮液中的"自由"PAA 的量,因此悬浮液的粘度随之减小;(2)当 PAA 溶液中的 PAA 几乎完全被 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉体吸附时(图 11c),悬浮液的粘度达到最小值。因此两种悬浮液达到最小粘度时两者的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉体/PAA 的比是相同的,这一实验结果可进一步证明 PAA 在固体表面是单分子吸附的;(3)当 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉体的固含量继续增加(图 11d)时,悬浮液的粘度随固含量的增加而增大。因此在实验条件下,在平均粒径为 5um 的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉体上,PAA 的饱和吸附量为 0.33% dwb。在实验中发现当粘度达到最小值后再增加固含量,在悬浮液中通过肉眼就可以观察到粉体的出现,说明此时悬浮液的分散效果很差。

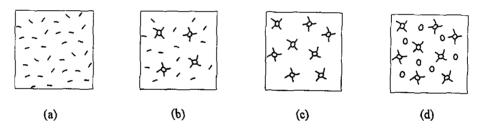


图 11 PAA 在  $Al_2O_3$  粉体上的吸附随粉体加入量的变化示意图 (a)PAA 溶液,(b)PAA 过量,(c)  $Al_2O_3$  粉体完全吸附 PAA,(d)过量  $Al_2O_3$  粉体

在 0.1g/100ml 的 PAA 溶液中加入平均粒径为 1um 的粉体的粘度随固含量的变化关系与 0.2~g/100 ml 溶液的变化关系很类似,不同的是(1) 1um 的粉体达到粘度最小值的固含量减小到约为 7g/100 ml,也就是说 1um 的粉体上,PAA 的饱和吸附量为 1.4% dwb,这约是在 5um 粉体饱和吸附量的 5 倍。根据比表面积计算公式  $S=6/(\rho\cdot d)(S$  为比表面积,  $\rho$  为密度, d 为粒径),这可能是因为 1um 和 5um 粉体的比表面的比是 5:1 的关系,所以饱和吸附量也是 5:1 的关系。(2) 达到粘度最小值的粘度不同,1um 粉体在饱和吸附时的最小粘度比 5um 粉体在饱和吸附时要大,这可能是由于 1um 粉体之间的距离比 5um 粉体之间的距离要小的缘故。根据  $\overline{H}=d\left(\frac{1}{3\pi\varphi}+\frac{5}{6}\right)^{1/2}-1\right]^{[14]}$  ( $\overline{H}$  为粒子之间的距离, d 为粒子粒径,

φ为粒子固含量),由于这两种悬浮液的浓度都较低,所以φ因子的影响不大,

而 1um 的 d 因子只有 5um 的 1/5,所以总的效应是 1um 粉体的 F 比 5um 粉体要小,造成 1um 粉体在饱和吸附时的粘度比 5um 粉体在饱和吸附时的粘度要大。

#### 2.3.3 pH 对悬浮液粘度和稳定性的影响

如图 12 是在 100ml 的 0.5g/100ml 的 PAA 溶液(Mr=100,000)加入 10g 平均粒径为 5um 的氧化铝粉体得到的 悬浮液的粘度和沉降分数的变化关系。首先可以看出悬浮液粘度随 pH 的变化关系与 PAA 水溶液粘度随 pH 的变化关系图 6 非常类似,都是粘度随 pH 的增加先逐渐变大,达到最大值后再逐渐变小,同时呈现剪切变稀的现象。由图中的沉降曲线可以看到在相同的沉降时间后,在强酸性和强碱性条件下悬浮液

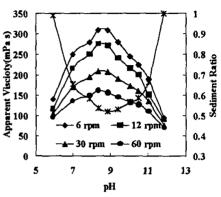


图 12 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—PAA 悬浮液粘度和沉降分数随 pH 的变化关系

的沉降量最大,pH 在 9 附近时悬浮液的沉降量最小。悬浮液的沉降量的变化关系与粘度的变化关系正好相反,悬浮液的粘度越大沉降分数越小,这可能是因为悬浮液的粘度越大沉降速度越慢的缘故。我们观察到的  $Al_2O_3$  悬浮液的这种粘度随 pH 的变化关系与通常观察到的行为正好相反。通常以 PAA 等聚电解质作分散剂的悬浮液的粘度随 pH 先减小而后才增加,这是因为随 pH 的增加,PAA 高分子链逐渐离解,吸附在粒子表面的 PAA 的静电位阻作用增强,增加了粒子之间的斥力,所以悬浮液的粘度逐渐减小;当 pH 继续增加以后,在强碱性条件下悬浮液中存在着大量的 $OH^-$ ,使高分子链通过氢键互相连接起来,增大了悬浮液的粘度[15-17]。

由上面 2.3.2 的分析我们知道在这样的分散剂含量(5% dwb)下, PAA 分子是过量的, 悬浮液的行为主要取决于"自由"PAA 分子的行为, 所以在过量的自由 PAA 分子的存在下, 悬浮液的粘度行为与 PAA 水溶液的粘度行为非常类似。

#### 2.3.4 粉体粒径对 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 悬浮液粘度和稳定性的影响

如图 13 是在 100ml 0.5%的 PAA (Mr=50,000) 溶液中加入 10g 粒径分别为 1um, 5um 和 10um 的氧化铝粉体制得的悬浮液的粘度随 pH 的变化关系。由图中可以看出在各种 pH 的条件下,悬浮液体系的粘度与加入氧化铝粉体的粒径成正比,即加入的粉体粒径越大,悬浮液的粘度越大,也就是说,加入 10um 的粉体

的悬浮液的粘度最大,而加入 lum 的粉体的 悬浮液的粘度最小。

由上面的分析这是因为在实验中的分散 剂含量(5% dwb)条件下,PAA分子是远远 过量的,悬浮液体系的粘度主要取决于自由 PAA分子的量;加入的粉体粒径越小,比表 面积越大,在相同的粉体加入量下吸附的 PAA分子就越多,体系中剩余的自由PAA分 子的量越少,体系的粘度就越低。本文中观 察到的这种现象与人们通常在实验中发现的 现象也不同,通常人们观察到粉体粒径越小, 悬浮液体系的粘度越大,但那是在没有或很 少分散剂存在的条件下才会出现的。

由图 14 可以看到各种悬浮液的沉降曲线与粘度曲线的变化关系是相反的,这与图 12 一致,但这时悬浮液的沉降分数与粒径并没有简单的正比或反比的关系。虽然加入 10um 的氧化铝粉体后悬浮液的粘度最大,但这时的沉降量也最大,这是由于在这种情况

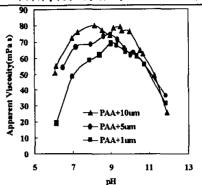


图 13 不同粒径的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉体—PAA 悬浮液的粘度与 pH 关系

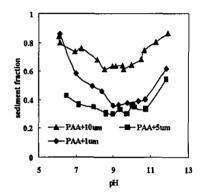


图 14 不同粒径的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉体 ---PAA 悬浮液的沉降分数与 pH 关

下,粉体粒径的影响超过了悬浮液粘度的影响,粉体粒径越大沉降速度越快所以沉降量最大;对于 1um 和 5um 的粉体,由于粒径比较小,所以悬浮液的沉降量均小于 10um 的粉体,但加入 5um 的粉体后悬浮液的沉降量比加入 1um 的粉体后悬浮液的沉降量要小,这是由于在这种情况下,悬浮液粘度的影响超过了粉体粒径的影响,5um 粉体的悬浮液比 1um 粉体的悬浮液粘度大所以沉降量要小。

#### 2.3.5 分散剂加入量对粉体分散的影响

为考察分散剂加入量对粉体分散的影响,用平均粒径为 0.3—0.5um 的氧化铝粉体配成 10wt%的悬浮液,分散剂加入量分别为 0, 1, 3, 5, 12, 20% dwb, pH=9。如图 15 是粉体分散的 SEM 照片。由图 15(a)可以看出未加分散剂的体系中粒子之间未完全分散,存在着明显的团聚现象,大的团聚体接近 5um; 当分散剂含量达到 1%时,没有可观察到的团聚体,粉体之间基本完全分散,如图 15(b);分散剂含量为 3%和 5%时粉体的分散情况比较类似,粉体之间又略为开始出现

分散剂含量达到 1%时,没有可观察到的团聚体,粉体之间基本完全分散,如图 15(b);分散剂含量为 3%和 5%时粉体的分散情况比较类似,粉体之间又略为开始出现团聚,但团聚体比未加分散剂的情况要小得多,如图 15(c)(d);当分散剂含量达到 12%时,粉体分散出现不均匀现象,在体系中央的分散情况与图 15(c)(d)类似,而在体系边缘出现粉体与分散剂粘附呈片状的现象,如图 15(e);当分散剂含量达到 20%时,整个体系的形貌都是粉体被分散机包围着,成为弥散在分散剂溶液中的一个个小岛,根本无法分散,如图 15(f)。

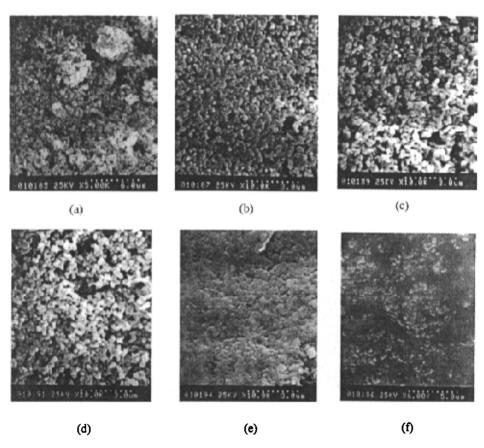


图 15 粉体分散照片,分散剂含量分别为 (a)0: (b)1%; (c)3%; (d)5%; (e)12%; (f)20%

# 本章总结

聚丙烯酸[Poly(acrylic acid), 简称 PAA]是在陶瓷工艺中常用的一种聚电解质分散剂,在碱性条件下 PAA 链上的羧基基团发生离解而带有负电荷,这些基团可吸附在中性或弱碱性的陶瓷粉体的表面,从而改变了粉体颗粒的带电状况而增加了粉体粒子之间的静电斥力;由于这些长分子链本身的位阻作用,促使粒子分散和起抗凝聚作用,因此 PAA 的分散机理既有静电作用(electrostatic)又有位阻作用(steric),通常把这种分散机理称为静电位阻作用(electrosteric)。

本章工作是研究α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 悬浮液的分散及稳定性。首先是研究 PAA 水溶液的粘度行为。(1) PAA 溶液的粘度随 pH 的增加先增大后减少,pH 在 7-9 范围内变化缓慢,在 pH 约为 8 时达最大值,这是由于 PAA 高分子链的离子化程度和构型改变与溶液的 pH 值密切相关,碱性条件下的高分子链可看作是有一定纵横比的棒状粒子;(2)在酸性和弱碱性条件下,PAA 稀溶液的粘度与浓度呈线性关系;但在强碱性条件下,由于溶液中存在着高分子链的相互作用,粘度与浓度呈现较为复杂的变化关系;(3)对实验中使用的 PAA 来讲,PAA 的分子量越高,PAA 溶液的粘度越大。

第二部分是采用了一种不同于传统的研究悬浮液分散的方法,即从不含陶瓷粉体的 PAA 溶液出发,研究粉体的加入给整个体系的流变性所带来的变化,这可能会更好的理解自由 PAA 分子在悬浮液中所起的作用。(1) PAA 溶液中加入 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉体后,悬浮液体系的粘度随 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的加入量先是逐渐减小,此时悬浮液的流变性主要取决于"自由"PAA 的量,当加入的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 使得 PAA 全部吸附在粉体表面并达到饱和吸附时悬浮液粘度最小;同时,加入的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉的粒径大小也会影响这一最小粘度值和悬浮液的流变性能;(2)在过量 PAA 的存在下,悬浮液的粘度行为取决于自由 PAA 分子的行为;(3)在过量 PAA 的存在下,悬浮液的粘度与粉体粒径成正比;(4)对平均粒径为 0.3—0.5um 的氧化铝粉体,分散剂含量在 1% dwb 时,粉体分散行为最好,过少和过多的分散剂都会导致团聚体的产生。

# 参考文献

- [1] B. V. Derjaguin and L. D. Landau, Acta Physicochim. URSS, 14, 633-52, 1941
- [2] E. J. W. Verwey and J. Th. G. Overbeek, Theory of stability of Lyophobic Colloids. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 1948
- [3] R. Moreno, Ceramic Bulletin, 69(10), 1521-31, 1992
- [4] R. Moreno, Ceramic Bulletin, 69(11), 1647-57, 1992
- [5] T. F. Tadros, Polymer. J., 23(5), 683-696, 1991
- [6] R. H. Ottewill, J. Colloid and InterSci., 58(2), 357-373, 1977
- [7] D. H. Napper, J. Colloid and InterSci., 58(2), 390-407, 1977
- [8] J. Cesarano, I.A. Aksay, J. Am. Ceram. Soc., 71, 1062, 1988
- [9] V.A. Hackley, J. Am. Ceram. Soc., 80, 2315, 1997
- [10] V.A. Hackley, J. Am. Ceram. Soc., 81, 2421, 1998
- [11] Mathieson AR, McLaren JV. J. Polym. Sci, Part A: Polym. Chem., 1965, 3: 2555
- [12] Turro NJ, Arora KS. Polymer, 1986, 27: 783
- [13] Bergstrom L. Colloid and Surf. A:, 1998, 133: 151
- [14] Barnes HA, Hutton JF, Walters K, An Introduction to Rheology. Rheology Ser 3. Elsevier, Amsterdam, 1989
- [15] J. Cesarano, I.A. Aksay, J. Am. Ceram. Soc., 71(12), 1062-67, 1988
- [16] Chi-Jen Shih, Bor-Hwa Lung, Min-Hsiung Hon, Materials Chemistry and Physics, 60, 150 -157, 1999
- [17] Kan-Sen Chou, and Li-Jun Lee, J. Am. Ceram. Soc., 72(9), 1622-27, 1989

# 第三章 悬浮粒子浸涂法制备氧化铝陶瓷像滤膜

# §3.1 悬浮粒子浸涂法简介

## 3.1.1 悬浮粒子浸涂法特点

悬浮粒子浸涂法是传统的陶瓷生产方法一粉浆浇注(slip casting)工艺的一个新发展,即在多孔陶瓷支撑体上进行粉浆浇注,因此也有人称它为粉浆浇注法。它采用板状或管状多孔陶瓷体作为膜形成的支撑体,具有良好的稳定性、分散性和流动性的悬浮液(陶瓷粒子和分散介质的体系)为分散体。支撑体以一定的方式浸入分散体中,当两者接触若干时间后互相分离时,在支撑体表面就覆盖了一层具有一定厚度和浓度的分散层(dispersion layer)、即陶瓷湿膜。湿膜经干燥和煅烧后,可在支撑体表面得到一层具有一定厚度、孔隙度、孔径和孔径分布的固态涂膜(consolidated coating)。

悬浮粒子浸涂法制备无机陶瓷膜的工艺路线如图 1 所示。

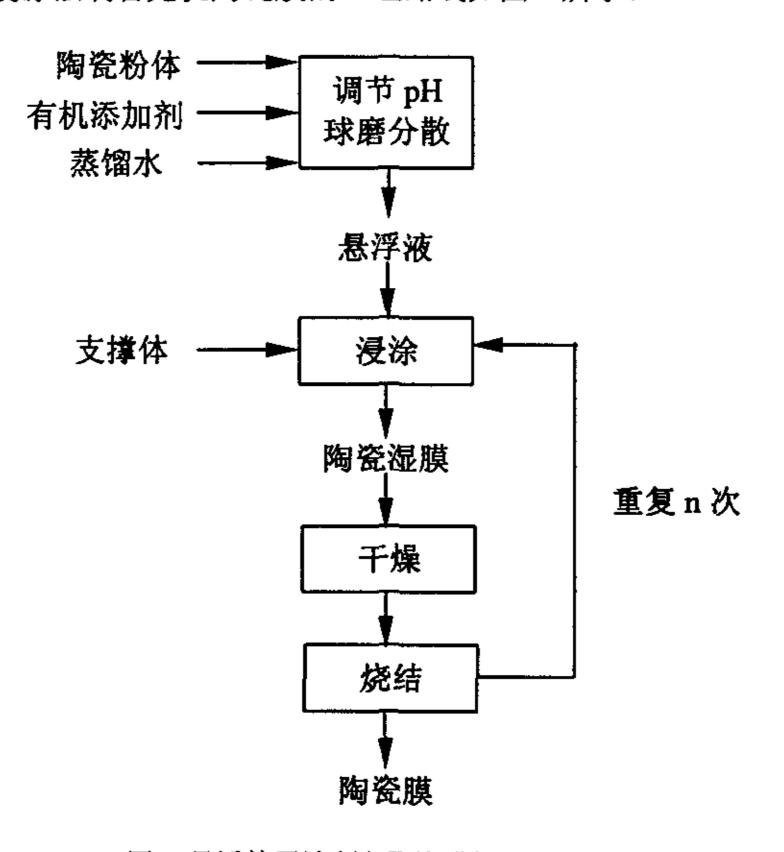


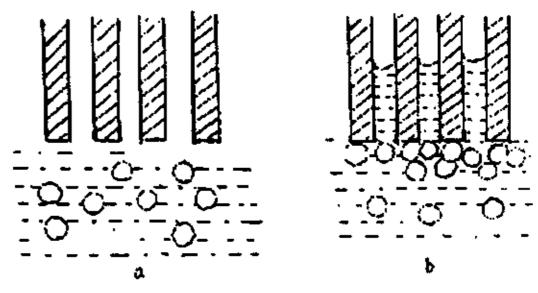
图 1 悬浮粒子法制备陶瓷膜的工艺路线

与其它制备方法相比,悬浮粒子浸涂法制备无机陶瓷膜具有其独特优点。一、制备的陶瓷膜质量高。膜孔形状、孔径及其孔径分布与悬浮粒子密切相关,若选用粒度均匀的球形陶瓷悬浮粒子可得到理想的孔径及孔的形状,且孔径分布窄;二、烧结温度低;三、工艺简单、操作方便,易于工业化生产;四、用料少,成本低;五、易于大面积各种不同形状、不同材料的支撑体上制备陶瓷膜。六、易于制得均匀的多元氧化物膜,易于定量掺杂,可以有效地控制薄膜成分及微观结构。因此,悬浮粒子浸涂法是一种可行的商业化生产无机陶瓷膜的方法,值得深入研究。

## 3.1.2 多孔支撑体上浸涂法成膜两种机制

## 1. 毛细胶态渗透(capillary colloidal filtration)

图 2 是毛细胶态渗透原理的成膜示意图。当支撑体和浸涂液接触时孔表面被润湿,所产生的毛细作用力牵引着粒子向支撑体和浸涂液的界面运动,如果支撑体对粒子来说是不可渗透的,粒子就会堆积在界面成膜,膜厚度的增长与时间的平方根成正比。



a 毛细作用前 b 毛细作用后图 2 毛细胶态渗透成膜示意图

图 3 是在支撑体上毛细胶态渗透成膜原理的膜增厚示意图。膜厚公式

$$L^{2} = \frac{2\Delta Pt}{\eta \left(\frac{\varphi_{c}}{\varphi_{0}} - 1\right) \left(\frac{1}{K_{c}} + \left(\frac{\varphi_{c}}{\varphi_{0}} - 1\right) / \varepsilon_{1} K_{1}\right)}$$
$$= 2C_{1} \frac{t}{\eta}$$
 [2]

L膜厚, $\Delta P$  毛细作用力,t 涂膜时间, $\eta$  悬浮液粘度, $\varphi_0$  悬浮液固含量, $\varphi_c$  堆积层固含量, $\varepsilon_1$  支撑体孔隙率, $K_c$  支撑体渗透率, $C_1$  常数

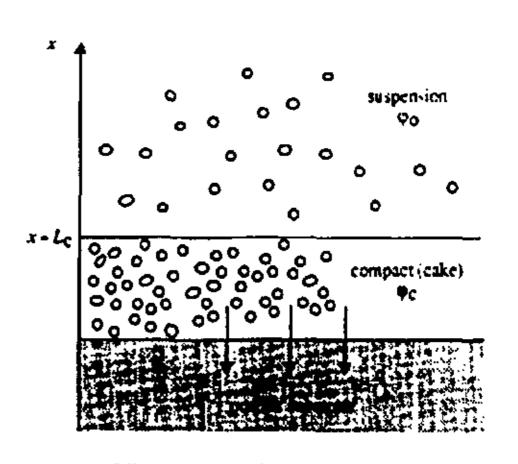


图 3 支撑体上膜增厚示意图

# 2. 薄膜涂敷 (film coating)

图 4 是薄膜涂敷原理的成膜示意图。 薄膜涂敷是当支撑体从浸涂液中离开时,由于支撑体对浸涂液的拉力在表面粘附上的一层膜。要实现完全的薄膜涂敷,必须要抑制多孔支撑体的毛细作用力。膜厚随涂膜速度和浸涂液粘度的增加而增大。膜厚公式  $h=C_2\nu_{_w}^{_{2/3}}\eta^{_{2/3}[2]}$  , h 为膜厚,  $\nu_{_w}$  为涂膜速度,  $\eta$  为粘度。

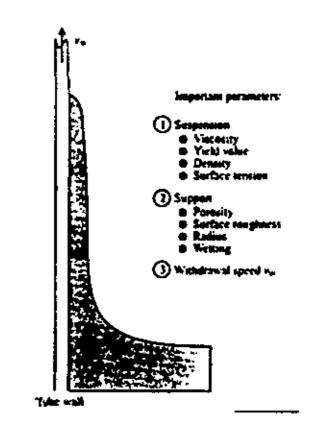


图 4 薄膜涂敷原理及影

# §3.2 微滤膜孔径分布表征

## 3.2.1 陶瓷膜的表征方法

سعر

膜微滤技术正被越来越多地用于纯细粒子、胶体和生物材料(例如蛋白质和微生物方面)的制备过程。这些膜一般为孔径在 0.1-10.0um 的聚合物或陶瓷材料,在工业上用于相关的分离。对于这些膜工艺性能的预测最终取决于有效的膜表征技术的发展与应用。

目前已有一些独立的方法来对膜的微结构进行表征,概述如下[3]:

- (1) 泡点法(Bubble pressure breakthrough) 此法由 Bechhold 提出<sup>[4]</sup>,基于测定使空气通过充满水的多孔膜所需的压力。
- (2) 水银孔隙率计(Mercury porosimetry) 这是泡压法的一种变化方法,在此方法中水银(非浸润液体)被用来充满 干膜。这种方法主要的缺点是由于要很高的压力来分析小孔,会使膜的结 构变形。另一个不利之处是这种方法对膜具有破坏性,会有一些水银永远 残留在膜中。
- (3) 溶质滞留法(Solute retention challenge) 在接近标准状态下通过测定截留不同分子量的各种溶质来评价孔径。已有 几种溶质被用于测定滞留量,如蛋白质、右旋糖苷或聚乙烯二醇。膜的测 定应在低的浓度极化条件下,一般在低溶质浓度、高回流速度和低压下进 行。
- (4) 电子显微镜法(Electron microcopy)
  几种电子显微技术可用于观察膜的顶层或中间层,如 SEM, TEM, STEM, FESEM 等。对相应显微相片的计算机图象分析用于求孔径分布和孔隙率。
- (5) 吸附法(Adsorption-based methods) 通过气体吸附/解吸作用来分析孔径分布是基于 Kelvin 方程,这个方程表明了曲面上液体的下降的蒸汽压与平面上同一种液体的平衡蒸汽压之间的关系<sup>[5]</sup>。BET 吸附理论在气体吸附等温线中的应用也常用于求特殊表面积。
- (6) 热孔法(Thermopormetry) 这是 Brun 等人<sup>[6]</sup>提出的另一种方法,它是根据这样的事实,即凝结在孔中 的蒸汽的凝固点是界面曲率的函数。使用微分扫描量热计(DSC)很容 易显示相变并且计算孔径分布。
- (7) 毛细管凝聚法(Permoporometry) 此技术的原理是通过使混合气中某一成分的蒸汽凝结来控制在孔中的阻 塞,同时测定气体通过膜的流量<sup>[7]</sup>。如果使用 Kelvin 方程就能求得孔径

分布。这是一种有用得技术,尤其是表征超滤膜。

## (8) NMR 测定法 (NMR Measurements)

Glaves 和 Smith 报道了采用核磁共振(NMR)方法测定浸满水的膜的孔径 <sup>[8]</sup>。这种方法必须使用一种已知孔数的材料校准,虽然这种材料孔的几何 结构尚不清楚。

## 3.2.2 微滤膜孔径分布----泡点法处理原理

## 1. 泡点法原理

如图 5,我们把微滤膜看作是许多孔径为 $r(r_{min} \leq r \leq r_{max}, r_{min})$ 为最小孔径,最大孔径为 $r_{max}$ ),长度为l的毛细管组成。

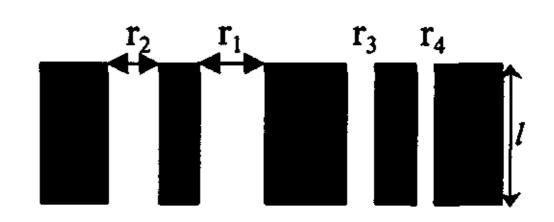


图 5 微滤膜孔径分布泡点法测量——膜结构近似图

当半径为r的毛细管充满液体

时,毛细张力  $\Delta p$  为  $\Delta p = 2\gamma \cos\theta/r$  ,  $\gamma$  为液体的表面张力,  $\theta$  为接触角,取为 0 。  $r(\Delta p) = 2\gamma/\Delta p \,, \quad r_{\min} = 2\gamma/\Delta p_{\max} \,, \quad r_{\max} = 2\gamma/\Delta p_{\min}$ 

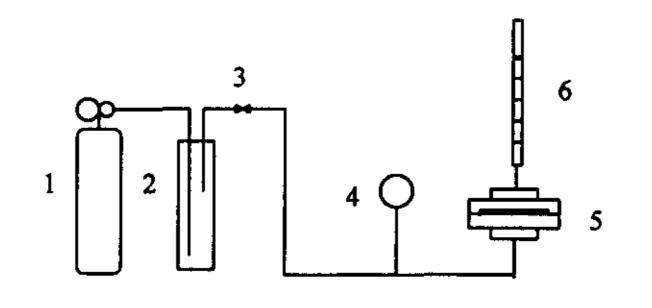


图 6 泡点法测试装置

- 1.气体钢瓶
- 2.缓冲瓶
- 3.精密压力调节阀
- 4.精密压力表
- 5.样品室
- 6.皂膜流量计

泡点法测试装置如图 6 所示。首先将膜浸润到液体中,使膜中所有的通孔都充满液体,然后增加样品室两端的的压力,当膜两端压差达到  $\Delta p_{min}$  时,孔径为  $r_{max}=2y/\Delta p_{min}$  的最大孔就会被打开,膜中开始有气体通过;逐渐增加压力,小孔逐渐被打开,当压差达到

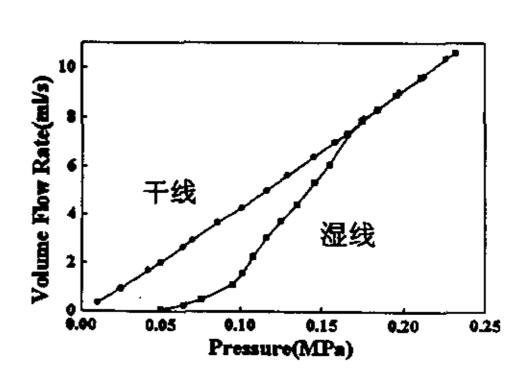


图 7 典型流量—压差曲线

 $\Delta p_{\max}$  时,孔径为 $r_{\min} = 2y/\Delta p_{\max}$  的最小孔也被打开,再增加压力气体流量与压差呈一简单的线性关系,这样可以得到一条流量随压力的变化关系图(称为湿线)。然后将压差降到 0,重新加压又得到一条流量随压力的变化曲线(称为干线),当压差小于最大压差时,由于小孔已被打开,所以流量要比相同压差下的湿线流量要大,当压差超过 $\Delta p_{\max}$  时,干线和湿线流量应相同。一条典型的干线—湿线曲线如图 7。

## 2. 气体在多孔介质中的传输理论

气体在一定压差 Δp 下通过长为 l, 半径为 r 的毛细管有三种传输机制:

- ① 当气体分子的平均自由程 λ 远小于毛细管直径 d 即 λ << d 时, 气体流动方式 为粘性流动
- ② 当气体分子的平均自由程  $\lambda$  远大于毛细管直径 d 即  $\lambda >> d$  时,气体流动方式 为 Knudsen 扩散
- ③ 当气体分子的平均自由程与毛细管直径可比较时,气体流动方式为过渡流动,这时既有粘性流动也有 Knudsen 扩散

其中
$$\lambda = \frac{1}{\pi\sqrt{2}} \frac{kT}{p'} \frac{1}{d_m^2}$$
,  $p'$ 为压力,  $d_m$ 为分子直径,  $k$ 为 Boltzman 常数,

### T 为温度。

在微滤膜的孔径范围内,气体分子的平均自由程远小于毛细管直径,所以在微滤膜中气体的流动方式主要是粘性流动。对于长度为l,半径为r的毛细管,在 $\Delta p$ 的压差推动下,粘度为 $\eta$ 的气体在毛细管内作粘性流动时,气体的体积流量符合 Hagen-Poiseuille 方程<sup>[9]</sup>

$$q = \frac{\pi r^4}{8\eta l} \Delta p$$

### 3. 泡点法数据处理方法

### A. 拟合法

如果测量的膜面积比孔直径要大很多,可以认为膜中的孔径是连续分布的。 设孔径为r-dr到r范围内的孔的数目分数为 $f^N(r)dr$ , $f^N(r)$ 为数目分布函数。

则当膜两端压差为 Ap 时,通过 r-dr 到 r 范围内的孔的气体的体积流量为

ʹ

• 1

$$dQ = qf(r)dr = \frac{\pi r^4}{8\eta l} \Delta p f^N(r) dr \,,$$
积分得,  $Q(\Delta p) = \frac{\pi \Delta p}{8\eta l} \int_{(\Delta p)}^{\infty} r^4 f^N(r) dr$ 
将  $Q(\Delta p)$  对  $\Delta p$  微分, 得到  $\frac{dQ(\Delta p)}{\Delta p} = \frac{Q}{\Delta p} + \frac{\pi \Delta p}{8\eta l} \left(\frac{2\gamma}{\Delta p}\right)^4 \frac{-2\gamma}{(\Delta p)^2} f^N(r)$ 
所以,数目分布函数  $f^N(r) = \left(\frac{Q(\Delta p)}{\Delta p} - \frac{d[Q(\Delta p)]}{d(\Delta p)}\right) \frac{(\Delta p)^5}{C}$ 
同理, 面积分布函数  $f^A(r) = \left(\frac{Q(\Delta p)}{\Delta p} - \frac{d[Q(\Delta p)]}{d(\Delta p)}\right) \frac{(\Delta p)^3}{C}$ 
流量分布函数  $f^F(r) = \left(\frac{Q(\Delta p)}{\Delta p} - \frac{d[Q(\Delta p)]}{d(\Delta p)}\right) \frac{\Delta p}{C}$  ,  $C$  为常数。

根据分布函数公式,首先将测得的流量 $Q(\Delta p)$ 随压差 $\Delta p$ 的变化关系图进行拟合(本文中所采用的拟合方法为立方样条光滑拟合(cubic spline smoothing) $\Gamma^{[10]}$ ),对拟合后的曲线微分就可以求得分布函数 $f^N(r), f^A(r), f^F(r)$ 。

- B. 近似法 压差为  $\Delta p_1$  时对应的孔径为  $r_1 = 2\gamma/\Delta p_1$  ,压差为  $\Delta p_2$  时对应的孔径为  $r_2 = 2\gamma/\Delta p_2$  , …..
- (1) 膜中的孔径分布看作是分立而不连续的
- (2) 如果把 $r_1$ 到 $r_2$ 之间的孔对流量的贡献看作是孔径为 $R_1 = (r_1 + r_2)/2$ 的孔的平均贡献,这样就把膜看作是一系列孔径分别为 $R_1, R_2, \ldots$ 的孔组成的,这些孔的数目分别是 $N_1, N_2 \cdots$

(3) 
$$Q_1 = N_1 \frac{\pi R_1^4}{8\eta l} \Delta p_2$$
,  $Q_2 = N_1 \frac{\pi R_1^4}{8\eta l} \Delta p_3 + N_2 \frac{\pi R_2^4}{8\eta l} \Delta p_3$ ,...
$$N_1 = \frac{8\eta l}{\pi R_1^4} \frac{Q_1}{\Delta p_2}, \quad N_2 = \frac{8\eta l}{\pi R_2^4} (\frac{Q_2}{\Delta p_3} - \frac{Q_1}{\Delta p_2})$$
,...

以  $R_1, R_2, \cdots$ ,  $N_1, N_2 \cdots$  作图就可以得到孔的数目分布直方图,同理可求得

孔的面积和流量分布直方图。

## 3.2.3 泡点法处理实例

### 1. 拟合法

٠...

如果考虑先对实验得到的数据进行 拟合,可以得到连续的孔径分布函数如 图 8。由数目和流量孔径分布曲线可以 看出流量分布函数比数目分布要宽,而 且流量平均孔径 2.86um 比数目平均孔径 2.19um 要大,这是因为即使大孔的数目 比较少,但是它们对流量的贡献比较大, 所以流量平均孔径要比数目平均孔径大 一些,这是可以理解的。从膜的结构角

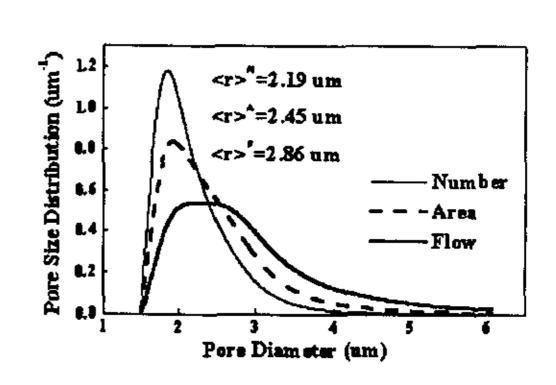


图 8 数目-面积-流量分布函数

度来考虑,我们更关心孔的数目分布;从膜的应用角度来考虑,我们更关心孔的流量分布;而孔的面积分布是介于两者之间的一个分布函数。

## 2. 近似法

图 9 是用近似法得到的数目分布图与 文献[11]的比较。文献[11]中处理方法是把 膜看作是一系列孔径分别为  $R_1$ ,  $R_2$ , ...... 的 孔组成的,  $R_1$  =  $2\gamma/[(\Delta p_1 + \Delta p_2)/2]$ 。由图 9 可以看出两种处理方法得到的孔径分布 基本相同,两者只是采用不同的近似,并 没有根本的区别。

图 10 中的实线分别是用近似法求得的数目、面积和流量分布。将用拟合法求得的连续分布函数分段积分也可以得到数目、面积和流量分布直方图,如图 10 中的虚线。

由图 10 可以看出处理方法 1 和 2 得到

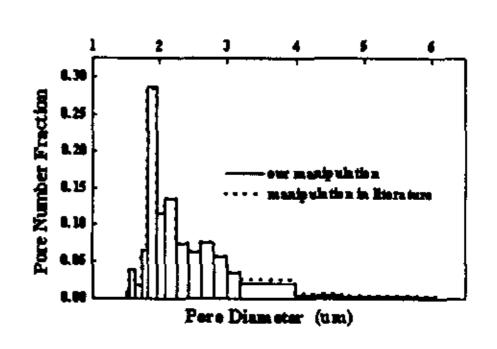


图 9 文献[11]和近似法得到的数目分布比较

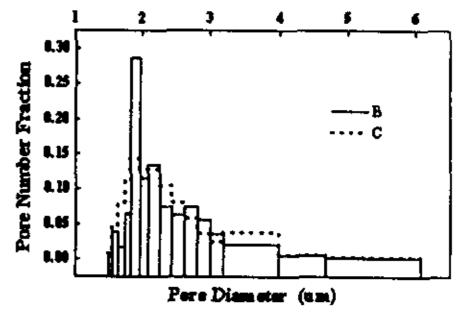
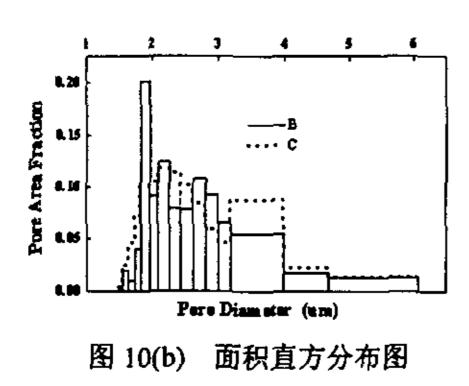


图 10(a) 数目直方分布图

7

< x\*

的直方分布图有差别,这是由于它们不同的数学近似引起的。处理方法 1 由于 采用了拟合,所以图中得到的峰值都不明显。



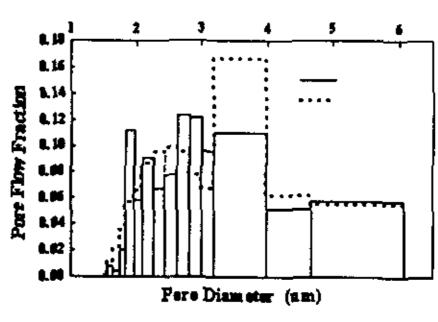


图 10(c) 流量直方分布图

由上面的处理结果可以看出,分别用拟合法和近似法得到的孔径分布的结果基本相同,这是因为它们都采用了相同的原理,只是在数学和物理近似上的不同,比较而言,近似法处理简单,而且采用的是物理近似,从原理上优于拟合法采用的纯数学近似。

#### §3.3 多孔氧化铝支撑体上悬浮粒子浸涂法制备氧化铝微滤膜

#### 3.3.1 分散剂 PAA 分子量的影响

在平均粒径为 0.3—0.5 um 的 $\alpha$ - $Al_2O_3$  微粉中加入适量的 PAA 分散剂和蒸馏水,球磨一定时间后获得 $\alpha$ - $Al_2O_3$  悬浮液。支撑体为本实验室自制 $^{[12]}$ ,采用悬浮粒子浸涂法制备 $\alpha$ - $Al_2O_3$  微滤膜,随后湿膜进行常温干燥和高温烧结。

#### 1. 分散剂分子量对悬浮液分散性和稳定性的影响

图 11 是用 5 种不同分子量的 PAA (1500, 2500, 3700, 10,000, 100,000) 作分散剂的 9wt%的α-Al,O, 悬浮液的分散性和稳定性 的表征。当 PAA 分子量在 1000-10,000 之间时, 悬浮液 的表观粘度(60rpm)是逐渐增大 的:不同的是分子量在 1000--4000 之间粘度只是缓慢增加, 当分散剂分子量从 4000 增加到 10000 时,悬浮液的粘度迅速 增加,约增加了20倍;当 PAA 分子量从 10000 增加到 100,000 时、悬浮液的粘度又略为减小。 与此同时, 悬浮液的沉降曲线 与粘度曲线的变化趋势基本上 是相反的, 这与前面的实验结 果是一致的, 当 PAA 分子量在 1000-4000 间变化时, 随着悬 浮液的粘度的缓慢增加,沉降 量是逐渐减少的,当粘度达到

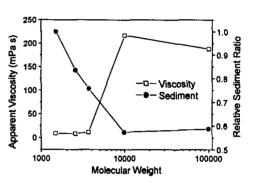


图 11 悬浮液粘度和稳定性随分散剂 分子量的变化关系

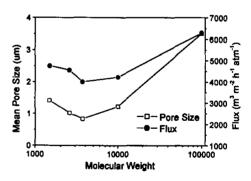


图 12 膜通量和孔径随分散剂分子量 的变化关系

最大时沉降量达到最小值,此后再增加分子量导致粘度减小沉降量增加。

#### 2. 分散剂分子量对膜微结构的影响

用这 5 种分子量的 PAA 制得的悬浮液进行浸涂涂膜,对膜的孔径和通量的表征的结果如图 12。由图中可以看出,当 PAA 分子量在 1000—4000 之间时,膜的孔径和通量都是减小的,分子量在 4000 左右得到的膜的孔径最小,继续增大分散剂的分子量会导致膜孔径和通量的增大。

膜的表面和断面形貌如 图 13。图 13(a)(b)(c)分别是 用分子量分别为 1500, 3700, 100,000 的分散剂制 得的膜的表面照片, 可以看 出当分子量为 1500 和 100.000 时膜的表面都出现 粒子都没有完全被分散,而 是出现团聚的情况, 团聚体 之间形成较大的孔。特别是 分子量为 100,000 时粒子之 间的团聚非常明显, 团聚体 之间形成大孔约有 4um,这 与孔径表征基本吻合, 从膜 的断面照片也可以清楚地观 察到团聚体的存在。对分子 量为 3700 的分散剂来说, 膜的表面粒子分散的情况较 好,没有明显的团聚出现。 分子量为 2500 和 10,000 得

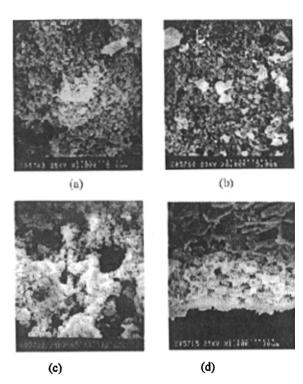


图 13 膜表面和断面形貌观察 (a)分子量 1500,表面;(b)分子量 3700,表面; (c)分子量 10,000,表面;(d)分子量 10,000,断面

到的结果分别类似于分子量为 1500 和 100,000 得到的结果。

由上面的实验结果可以看出,在本实验的条件下,分散剂的分子量过小和过大都不利于粒子之间的分散,这可以从分散剂 PAA 的分散机理解释。PAA 的分子量过小意味着分子链很短,静电位阻作用很弱,不能完全克服粒子之间的吸引力,所以分散效果较差,粒子之间有一定的团聚; PAA 的分子量过大意味着分子链过长,通过高分子链把粒子桥联在一起导致团聚,分散效果很差,得到的膜的孔径也很大。因此对分散剂 PAA 来说,存在着一个合适的分子量的范围,在本实验的条件下,PAA 分子量在 4000 左右比较合适,这与文献中常用的分散剂的分子量基本是一致的。

#### 3.3.2 分散剂加入量的影响

在平均粒径为 0.3—0.5 um 的 $\alpha$ - $Al_2O_3$  微粉中加入适量的分散剂 PAA 和蒸馏水,球磨一定时间后获得 $\alpha$ - $Al_2O_3$  悬浮液。支撑体为南京化工大学制备的多孔 $\alpha$ - $Al_2O_3$  管,采用悬浮粒子浸涂法制备 $\alpha$ - $Al_2O_3$  微滤膜,浸涂时间在 5-20 秒范围。随后湿膜进行常温干燥和高温烧结。

#### 1. 分散剂加入量对悬浮液分散性和稳定性的影响

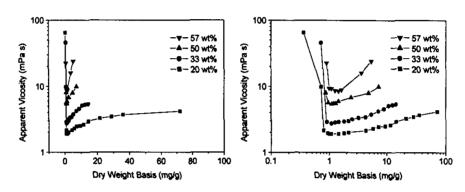


图 14 不同固含量下悬浮液粘度随分散剂含量的变化关系 (a)常规刻度(b)对数刻度

如图 14(a)和(b)是固含量分别为 20,33,50,57(wt%)的悬浮液的粘度(60rpm)随分散剂加入量的变化关系,采用对数刻度是为了更好的观察悬浮液的粘度变化。当在悬浮液中引入极少量的分散剂(<0.1% dwb)时,悬浮液粘度较大,随着分散剂含量的增加,悬浮液的粘度逐渐降低,在约为 0.1%时达到最小,在此基础上继续增加分散剂含量悬浮液粘度随之增加。这个实验结果与文献[12-14]得到的结果是类似的。在体系中引入聚电解质分散剂后,通过静电位阻作用提供阻止粒子互相靠近的斥力,所以体系的粘度减小;在分散剂在颗粒表面的吸附达到饱和时体系的粘度最小,在本实验中,饱和吸附量为 0.1%。在吸附达饱和之后、继续增加分散剂的加入量会引起溶液中自由高分子浓度的增大,对悬浮颗粒的桥联作用增强,因此悬浮液的粘度必然增加。

由图中还可以看到随着悬浮液的粘度与固含量之间的关系。(1) 悬浮液的 粘度随固含量的增加而增加(2) 达到最低粘度时分散剂的含量随固含量的增加 也略为增加了一些,这是因为当固含量很高时粒子之间的距离很短,需要更多 的分散剂才能将粒子完全分散开来(3) 由图(a)可以看出对不同的固含量来说, 达到最小粘度的分散剂含量的区域是不同的,固含量越高,最小粘度的有效区 域越窄;同时固含量越高,达到最小粘度后粘度的上升曲线越陡,这就是说, 在制备高固含量高分散性的悬浮液时,需要精确控制分散剂的加入量。

#### 2. 分散剂的加入量对膜微结构的影响

#### A. 支撑体表征

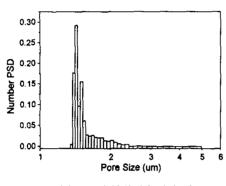


图 15 支撑体孔径分布图



图 16 支撑体表面照片

图 15 是支撑体孔径分布图,支撑体平均孔径为 1.5um,最大孔径约为 5um,总体上讲孔径分布较窄。支撑体表面电镜照片显示支撑体粒子约在 5um 左右,总体上讲,这种支撑体还是比较均匀。

#### B. 浸涂法涂膜

如图是用 20wt%的悬浮液浸涂法涂膜得到的膜的厚度、通量和平均孔径(分散剂含量分别为0.08, 0.1, 0.22, 0.72, 1.44, 2.88%dwb)。对照上面悬浮液分散的实验结果来分析分散剂的含量对成膜的影响。(1)由上面实验知道分散剂含量在 0.08%时粉体没有分散,所以膜的孔径也较大,约为 1.2um,与支撑体的孔径相差

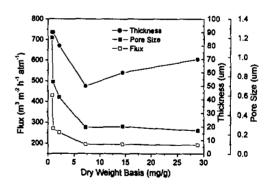


图 17 分散剂的含量对膜的孔径、 通量和厚度的影响

不大,说明粒子在支撑体表面基本没有成膜 (2) 与分散实验结果不同的是用分散最好的悬浮液 (0.1%) 得到的膜的孔径仍然较大,约为 0.8um,厚度也最大为 90um;分散剂含量从 0.1%增加到 0.72%,膜的孔径逐渐减小,只有当分散剂的含量达到 0.72% 时,膜的孔径才减小到最小值,与此同时膜的厚度逐渐减

小(3)此后再增加分散剂膜的孔径基本不变,呈现一个平台,而膜的厚度又逐渐增加。

对这个实验现象的解释可以从成膜的两种机制上来考虑(1)分散剂含量从0.1%增加到0.72%,悬浮液的粘度是逐渐增加的,根据毛细胶态渗透机制,成膜的速率与粘度成反比,所以在相同的时间内成膜的厚度随粘度增加而减小;同时在成膜速度很大的情况下可能会引起成膜的不均匀,所以虽然0.1%的悬浮液分散最好,但由于它的粘度最小,导致得到的膜较厚而且孔径较大(2)分散剂含量从0.72%增加到2.88%时,这时由于悬浮液的粘度已较大,毛细渗透的成膜速度变化已不大,主要是薄膜涂敷机制在起作用,悬浮液粘度越大涂敷作用越大,膜的厚度越大;同时一方面这时的悬浮液仍然有一定的分散性,另一方面又具有一定的成膜速度,所以膜的孔径较小。

图 18(a)和(b)分别是用分散剂含量为 0.08%和 0.72%的悬浮液涂制而得的,在(a)中可以观察到明显的团聚,而(b)中粒子分散较好,膜的孔较为均匀。

有关在更高分散剂含量下涂膜 后得到的膜的情况还有待实验进一 步摸索。根据上述实验结果,一方 面我们知道分散最好的悬浮液并不





(a) (b) 图 18 膜表面形貌 (a) 0.08% dwb; (b) 0.72% dwb

一定能得到最好的膜,还要考虑涂膜工艺参数的影响,也就是说,要在悬浮液分散性和涂膜速度之间寻找一个切入点,在本实验条件下,分散剂含量在 0.72% 的悬浮液最适宜涂膜。

#### 3.3.3 涂膜时间的影响

图 19(a) 和 19(b) 是实验获得的涂膜时间与膜厚及通量的关系。从图可以看出,当固含量(6.25wt%)比较小时,膜的厚度与涂膜时间的平方根基本成正比,这与理论模型基本是吻合的,与此同时,通量随涂膜时间的变化不大,基本在 400m³ m² h⁻¹ atm⁻¹ 左右。

而在比较高的固含量(20wt%)下,膜的厚度不再与涂膜时间的平方根成正比,而是基本上与涂膜时间无关,与此同时通量随涂膜时间的增加逐渐变小,

但变化趋势同样也不大,通量大约减少了不到 10%。由于这时固含量很高,在 很短的时间内粒子就堆积成较大厚度的膜,这时再增加涂膜时间,虽然仍然有 毛细作用,但由于这时膜已经较厚,毛细作用的距离较长,所以厚度增加不大,只是粒子间的堆积稍微紧密了一点,但总的来说膜的微结构的变化也不大,所 以通量减小并不明显。

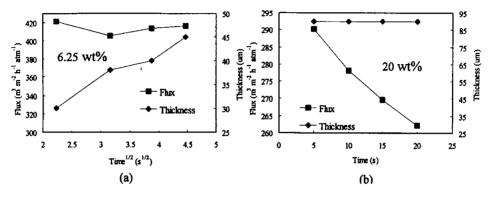


图 19 膜厚度和通量随涂膜时间的变化关系 (a) 固含量 6.25% (b) 固含量 20%

#### 3.3.4 固含量的影响

7

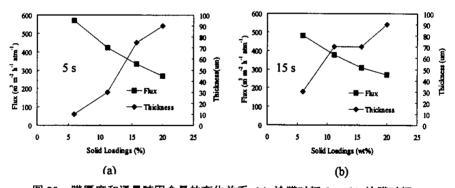


图 20 膜厚度和通量随固含量的变化关系 (a) 涂膜时间 5s (b) 涂膜时间 15s

图 20(a) 和 20(b) 是实验获得的固含量与膜厚及通量的关系。从通量上讲,在两种涂膜时间下,膜的通量都随固含量的增加而减小,说明固含量越高,粒子在膜表面堆积越紧密,这是可以理解的。从膜厚上讲,在两种涂膜时间下,膜的厚度都随固含量的增加而增加,不同的是当涂膜时间比较小(5s)时,膜的厚度随固含量增加的较为明显,而当涂膜时间比较大(15s)时,膜厚随固含量增加的变化趋势较为缓慢。

根据 3.1.2 的膜厚公式 
$$L^2 = \frac{2\Delta Pt}{\eta \left(\frac{\varphi_c}{\varphi_0} - 1\right) \left(\frac{1}{K_c} + \left(\frac{\varphi_c}{\varphi_0} - 1\right) \middle/ \varepsilon_1 K_1\right)}$$
, 这是因为当涂

膜时间较短时,各种固含量下的堆积层固含量 $\varphi_c$ 相差不大,膜厚主要与固含量 $\varphi_o$ 相关;而在较长的涂膜时间下,高固含量悬浮液导致的 $\varphi_c$ 也较大,这时主要考虑的变化因素变成了 $\varphi_c/\varphi_o$ ,所以膜厚随固含量 $\varphi_o$ 的变化就不太明显。

#### 83.4 工业级的大孔氧化铝支撑体上微滤膜的制备研究

已有研究表明,支撑体的结构质量对所制备的膜的微结构影响很大,支撑体的孔径和分布在一定程度上决定了膜的制备工艺和膜的质量,要得到高质量的膜,必需采用较高质量的支撑体。但在微滤膜实际的制备和应用中,有时为了降低生产成本,往往采用工业级粉体来制备支撑体,由于工业级粉体粒径大且尺寸分布宽,加之陶瓷制备过程条件的难控性,很难得到较高质量的支撑体,可以预见在这种孔径分布宽的工业级的大孔支撑体上制膜特别是较高质量的膜有相当难度。因此,了解和研究其成膜过程具有一定的学术意义和实用价值。通常在多孔支撑体上制备微滤膜是考虑选择合适粒径大小的粒子与支撑体孔径大小相匹配,使小粒子在支撑体孔上架桥成膜而尽可能的不使小粒子进入到支撑体的孔中。于是对于这种大孔支撑体,首先应用大粒子架桥涂膜,大粒子之间很难烧结需大大提高烧结温度;然后再涂制一层小粒子从而形成适当孔径的顶层膜,这就大大提高了成本。由于这种非对称工业分离膜主要应用对象是污水处理和气体除尘等环保应用,其价格是首要考虑的因素。本工作拟直接用细粒子粉料浸涂得到高质量膜,侧重探讨了在这种大孔支撑体上微滤膜的制备过程,并对湿膜形成机理进行了探讨,文献中还尚未见类似报道。

#### 3.4.1 微滤膜制备及表征

-ئے

以平均粒径为 5um 的氧化铝粉,加入分散剂 PAA 和蒸馏水,球磨混合制得稳定分散的悬浮液。在外径 35 mm,壁厚 7.5 mm 的管状多孔氧化铝支撑体上,用浸涂法涂膜,湿膜经干燥后在一定烧结制度下热处理得到支撑体膜。

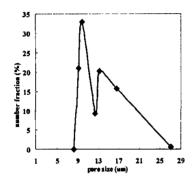
用氮气作测量介质,采用泡点法测定膜的孔径分布,用扫描电子显微镜 (Hitachi x-650) 观察膜的表面及断面形貌。

#### 3.4.2 非标准支撑体状况研究

图 21 是泡点法所测得的支撑体的孔径分布图。可以看出,其孔径分布较宽,分别在 13 um 和 10 um 处孔径分布有两个峰值。最大孔径约为 27 um,13—27 um 之间的孔的数目也较多。经计算得到的平均孔径为 12 um,标准偏差为 3 um。虽然平均孔径并不十分大,但它的大孔数目很多。

从支撑体的表面电镜照片图 22(a)中可以清楚的观察到大孔和大粒子,支撑

体表面粒子大多呈片状,典型尺寸达到 100—150 um 左右,且可观察到有玻璃相的存在,这可能是为了得到高强度支撑体而加入的助烧结剂所致。晶粒之间可看到不少 40—50 um 孔径的大孔,大的粒子在表面形成一定的起伏;从支撑体的断面电镜照片图 22(b)也可以观察到大粒子在表面造成的起伏,这种起伏接近 50um。可见这是一种质量相当差的多孔支撑体,在这种支撑体上制膜一定有相当难度。



-\_-;

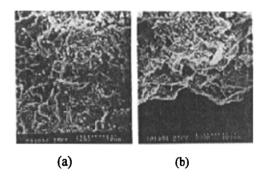


图 21 支撑体孔径分布图

图 22 支撑体表面和断面形貌 (a)表面 (b)断面

#### 3.4.3 浆料中固含量与膜的孔径分布及形貌

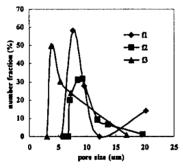


图 23 膜孔径分布与悬浮液中固含量之 间的关系

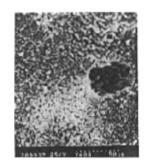


图 24 膜表面孔的典型形貌

用三种固含量分别为 1 v %、1.6 v %、2v %的悬浮液采用相同的涂膜时间 t 得到的支撑体膜分别为 f1、f2、f3,泡点法检测得到三者的平均孔径分别为 9.9um、9.2um、5.4um,三者的孔径分布如图 23。可以看出,随着悬浮液中固含量的提高,膜的平均孔径逐渐减小,特别是大孔的减小更加明显。这是由于随着固含量的增加,相同时间内在大孔内的粒子堆积量多,所以大孔减少的快而且平均孔径相对变小。但是从孔径分布图来看,膜的孔径分布还比较宽,与

4

---

支撑体类似,相对于支撑体膜的孔径分布改进并不大。样品 f1 由于悬浮液中固含量太小,在涂膜时间内不足以充填大孔,仍保留了支撑体的大孔分布双峰;相对来说,样品 f2 和 f3 不但大孔明显减少,最大孔尺寸也明显下降,且孔径分布也变窄,说明在本实验条件下,增大固含量有利于提高膜大孔的堵塞率。

表面 SEM 照片表明随着悬浮液固含量的提高,在膜表面观察到的大孔的数目越来越少,但表面仍然可以观察到有大孔的存在,有些大孔的尺寸仍然可达30um 左右,这与所测的孔径分布相符合。其中一个这样的大孔如图 24,孔中可以观察到小粒子的存在。

断面 SEM 照片表明随着悬浮液固含量的提高,支撑体上膜的厚度逐渐增加,而且在断面中都可以清楚的观察到小粒子进入到支撑体的孔洞之中。

#### 3.4.4 膜修饰对膜孔径分布及形貌的影响

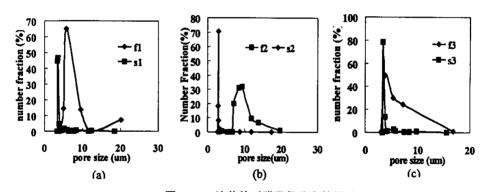


图 25 二次修饰对膜孔径分布的影响 (a)固含量 1v%; (b)固含量 1.6v%; (c)固含量 2v%

在膜 f1, f2, f3 上分别用与制备第一层膜相同的悬浮液再次浸涂得到的膜为 s1、s2、s3,它们的平均孔径分别从 9.9um、9.2um、5.4um 变为 3.7um、3.0um、3.6um。可以看出对膜进行修饰后,第二层膜的孔径相对于第一层膜减小了,而且三者的第二层膜平均孔径相差不多,均减小到约 3.5um 左右。这表明通过反复浸涂能修饰膜的缺陷,提高成膜的质量。图 25 是三种悬浮液固含量下膜修饰前和修饰后的孔径分布图。涂制了第二层膜之后,膜 s1, s2, s3 的 20um 左右的大孔的数目均明显减少,而且 4—20 um 之间的孔所占比例非常少,已基本消失,孔径分布也比较窄。

#### 3.4.5 涂膜时间对膜孔径分布及形貌的影响

用固含量为 2 v %的悬浮液分别用涂膜 时间 t 和 4t 在支撑体上浸涂得到膜为 f3 和 f4。 膜表征结果显示当涂膜时间从 t 增大到 4t 后, 膜的平均孔径从 5.4um 减小到 1.3um。 这是因为涂膜时间增加使粒子的堆积加厚, 而且泡点法测量的是通孔中的最小孔径,粒 子堆积厚度增加使得测量时在通孔中能碰到 的最小孔径减小,表现为测量孔径的减小。 f4 的平均孔径只有 1.3 um,约相当于悬浮液 中粒子粒径的 1/4, 这表明基本上是悬浮液 中粒子之间密堆积形成的孔。图 26 是 f3、s3 和 f4 的孔径分布图。从图中可以看出, 膜 f3 和 s3 的最大孔在 20 um 左右, 而膜 fst4 的 最大孔径减小到约 10 um, 这说明通过提高 涂膜时间, 10-20 um 的大孔已消失, 而且 2-10 um 左右的孔的分数也很小基本为 0, 仅仅在峰值孔径附近孔径有一个比较窄的分 布。膜 f4 的孔径分布要远远优于 f3, 与经 过修饰后的膜 s3 相比较, f4 的孔径也更小 而且孔径分布要窄的多。这表明在这种大孔

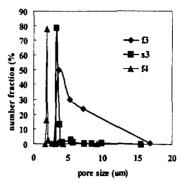


图 26 膜孔径分布与涂膜时间之间 的关系



图 27 膜 f4 的断面形貌

支撑体上涂膜,在本实验条件下增加涂膜时间有利于大孔的减少和孔径的均一 性。

图 27 是 f4 的断面 SEM 照片。从图中可以非常清楚的区分开支撑体的大粒子和膜中的小粒子,膜的厚度约为 30 um。

#### 3.4.6 涂膜机理初探

:- 7

悬浮粒子法在多孔陶瓷支撑体上形成湿膜,一般认为有两种机制,即毛细渗透机制和薄膜涂敷机制或两者同时存在,但在我们的情况下却遵循不同的模型。我们使用的这种大孔支撑体虽然平均孔径不十分大但大孔的数目相当多,孔径分布很宽,如果要使粒子在孔上特别是在大孔上架桥,需采用较大的粒子进行涂膜,而大粒子很难烧结,因此我们采用较小粒子来进行涂膜,这样在湿膜形成过程中较小粒子必然会进入到支撑体的大孔中,这种膜形成过程还研究甚少。分析和对照本工作对成膜过程研究的实验结果和相关电镜照片,我们认为在这种大孔支撑体上成膜过程可简单用图 28 所示模型说明。悬浮粒子与支撑

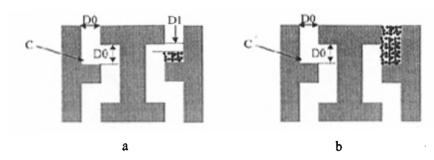


图 28 大孔支撑体上湿膜形成模型

体孔的表面接触时,受到毛细作用力而进入到孔中。根据流体力学的知识,我们知道当悬浮液运动到孔道的弯折处,即图中的位置 C 时,悬浮液在 C 的湍流作用会使悬浮液中的部分粒子不会随悬浮液继续前进,而会在 C 处沉积下来,这就是我们在图中观察到的小粒子,正是这些小粒子的堆积减小了大孔的尺寸。因为泡点法测量的孔径是连通孔中的最小孔径,所以我们先假设原来支撑体中的连通孔的孔径是均一的,都为 D0,那么泡点法得到的支撑体平均孔径应为 D0,如图 28。由于小粒子在 C 处的堆积,C 处的空隙从 D0 减小到 D1,使得

整个连通孔中的最小孔径减小到 D1,泡点法得到的孔径就变成了 D1,如图 28a 所示;如果 D1 减小到 0,也就是说小粒子的堆积使 C 处的孔道消失,如图 28b,这时泡点法得到的孔径就是完全由小粒子堆积形成的孔的孔径,这就是膜 f4 的情况。也就是说,这一成膜过程首先是大孔的孔道处的粒子沉积缩孔,然后再进行架桥式的成膜。膜的典型断面形貌如图 29,从图中可以清楚观察到小粒子进入到支撑体的孔洞中,可以清楚的区分支撑体粒子和小粒子,这与我们的模型相当吻合。



图 29 膜典型断面形貌

从上面实验结果来看,在宽孔径分布的大孔支撑体上涂膜工艺和机理都与常规的涂膜过程不同。采用通常粒子架桥法,因孔径大而需较大粒子,给烧结带来困难,并严重影响膜强度。而采用膜修饰法也因支撑体孔径大而分布广效果不佳,且费时并大大提高成本。我们认为对这种支撑体上制膜,合适的工艺是用较小粒子长时间涂膜,小粒子的进入不但提高了膜的强度,而且通过控制合适的固含量和涂膜时间等,可得到一定厚度,一定孔径且孔径分布较窄的膜。

## 本章总结

本章工作是采用悬浮粒子浸涂法制备管状 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 非对称陶瓷微滤膜。研究了泡点法测量孔径分布数据处理,浸涂法涂膜工艺参数和在工业级的大孔支撑体上制膜的探索。

分别采用拟合法和近似法求得膜的数目、面积和流量孔径分布,为本实验室建立了一套较完备的孔径分布数据处理的方法。

在涂膜工艺参数的研究中,(1)分散剂分子量过高和过低都不利于得到高质量的膜,在本实验中,分子量在 4000 左右较为合适;(2)分散情况最好的悬浮液并不能得到质量最好的膜,还要考虑到具体的涂膜过程;(3)固含量较小时,膜厚与涂膜时间的平方根成正比,膜的通量基本保持不变;而固含量较大时,膜厚基本与涂膜时间无关,膜的通量随时间缓慢变小;(4)膜厚随固含量的增加而减小,膜的通量随固含量的增加而变大。

在工业级的大孔支撑体上微滤膜的制备研究中(1) 在宽孔径分布的大孔(平均孔径为 12um)氧化铝支撑体上尝试用同一种粒径的悬浮粒子浸涂法制得了膜厚 30um,平均孔径在 1.3um 左右且分布较窄的微滤膜; (2) 适当提高悬浮液的固含量和增长涂膜时间有利于大孔的减少和孔径分布的变窄,可提高膜的均一性和强度; (3) 提出了在大孔支撑体上"浆料中粒子首先在大孔孔道中沉积缩孔,然后再进行架桥成膜"的湿膜形成机理及简单模型,与实验较为吻合,对于在宽孔径分布的大孔氧化铝支撑体上涂制高质量膜有一定的参考价值。

## 参考文献

- H. P. Hsieh, R. R. Bhave, H. L. Fleming, "Microporous alumina membranes", J. Membr. Sci., 39, 221-241(1988)
- [2] B. C. Bonekamp, "Preparation of asymmetric ceramic membrane supports by dip-coating", Chapter 6, Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology, Elsevier Science, 1996
- [3] K. Kamide and S. Manabe, Characterization technique of straight-through porous membranes, in Ultrafiltration Membranes and Applications, Edited by A. R Cooper, Plenum, New York, 1980
- [4] H. Bechhold, M. Schlesinger, K. Silbereisen, L. Maieer and W. Nurnberger, "Pore diameters of ultrafilters," Kolloid Z., 55, 172(1931)
- [5] D. Dollimore and G. R. Heal, "An improved method for the calculations of pore size distributions from adsorption data," J. Appl. Chem., 14, 109(1964)
- [6] M. Brun, A. Lallemand, J. F. Quinson and C. Eyraud, "A new method for the simultaneous determination of the size and the shape of pores: the thermoporometry" *Thermochim. Acta*, 21, 59(1977)
- [7] A. Mey-Marom and M. G. Katz, "measurement of active pore size distribution of microporous membranes: A new approach, *J. Membrane Sci.*, 27, 119(1986)
- [8] C. L. Glaves and D. M. Smith, "Measurement of active structure analysis via NMR spin-lattice relaxation measurements," J. Membrane Sci., 46, 167(1989)
- [9] A. J. Burggraaf, "Transport and seperation properties of membranes with gases and vapours", Chapter 9, Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology, Elsevier Science, 1996
- [10] Table Curve 2D v5 for windows, AISN software, Inc., 2000
- [11] P. Mikulasek, P. Dolecek, "Characterization of ceramic tubular membranes by active poresize distribution", Sepn. Sci. Tech., 29 (1994) 1183-1192
- [12] J. Cesarano, I.A. Aksay, J. Am. Ceram. Soc., 71(12), 1062-67, 1988
- [13] Chi-Jen Shih, Bor-Hwa Lung, Min-Hsiung Hon, Materials Chemistry and Physics, 60, 150-157, 1999
- [14] Kan-Sen Chou, and Li-Jun Lee, J. Am. Ceram. Soc., 72(9), 1622-27, 1989

# 第四章 改进的固相反应法制备 Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> 电解质

## §4.1 固体氧化物燃料电池和 CeO, 基固体电解质

### 4.1.1 固体氧化物燃料电池(SOFC)

随着人类社会的不断发展,能源问题逐渐成为人们所关注的问题。目前地球上人类使用的主要能源是煤、石油和天然气等化石燃料,虽然它们是推动社会发展的巨大动力,但同时也给社会的持续发展带来了障碍。例如,用煤进行火力发电时,就存在着燃料能效低、大气污染严重、电站远离用户而导致电力输运线功率损失高。燃料电池是一类高能量转换效率的洁净、安全和方便的能源系统,它将化石燃料或其它的生物质燃料转换成氢能,然后以氢/氧固体燃料电池形式转换成电源使用,它实际上也是一类包括燃料重整和转换以及电化学反应过程等在内的无机膜反应器。

固体氧化物燃料电池(SOFC)<sup>[1-6]</sup>是国际上共认的本世纪绿色电源的最佳方案之一,也经历了数十年的研制,但其实用化、产业化的进程比人们预期要慢的多,其原因主要是通常采用的电解质材料掺钇氧化锆 YSZ 离子导电率的限制,使得电池操作温度需在 1000℃左右。在这个温度下,SOFC 存在较多问题<sup>[6]</sup>,如(a)电极烧结;(b)电解质和电极之间的界面扩散;(c)热膨胀系数不同产生机械应力;(d)需使用价格昂贵的、难以制造的材料,如用于联结体的掺杂 LaCrO₃ 基材料。

要实现燃料电池的中温化(600-800℃), 目前 SOFC 的研究与开发主要沿两个方向进行:

- 1) 探索新的高离子电导的电解质,目前令人瞩目的材料体系是掺杂的氧化铈 CeO<sub>2</sub> 和掺杂的镓酸镧 LaGaO<sub>3</sub>;
- 2) 薄膜 SOFC。目前,所用的 YSZ 电解质典型情况下厚度为 150-500um。为降低 YSZ 电解质的高电阻带来的功率损失,目前十分活跃的研究趋势是降低 YSZ 层的厚度,发展薄膜型 SOFC。

## 4.1.2 CeO<sub>2</sub>基固体电解质

纯 CeO₂ 的电导率很低,600℃时的氧离子电导率大约是 10<sup>-5</sup>S/cm。但当掺杂低价氧化物而提高氧空位浓度后,氧离子电导率便大大提高。研究表明,掺杂离子半径对 CeO₂基氧化物的离子电导率有影响。图 1 所示的是在空气中温度

为 800℃下测得的 CeO₂基氧化物的离子电导率随掺杂离子半径变化的曲线图<sup>[7]</sup>。当离子半径从 Yb 增加到 Sm 时,离子电导率也随之提高。但当离子半径 r>0.109nm时,离子电导率却随之下降。由于掺杂量是恒定的,即(CeO₂)₀₂(MOҳ)₀₂,故掺杂离子的离子半径会影响氧空位的活动能力,从而影响了材料的离子电导率。在 CeO₂基氧化物中,掺 Sm₂O₃的 CeO₂的离子电导率最高。Ce₀₂Sm₀₂O₁∘在 800℃的电导率达 9.45×10²S/cm,在 600℃约为 5×10³S/cm。

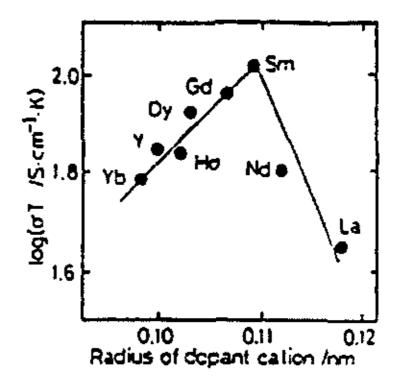


图 1 (CeO<sub>2</sub>)<sub>0.8</sub>(MO<sub>1.5</sub>)<sub>0.2</sub>在 800℃时 离子电导率与掺杂离子半径的关系<sup>[7]</sup>

燃料电池的电解质和氧传感器在极端的还原性气氛下应保持材料的稳定。CeO<sub>2</sub>基固体电解质的离子导电性范围较窄,在还原性气氛下,部分 Ce<sup>4+</sup>将被还原为Ce<sup>3+</sup>,而产生n型电导:

$$O_0=1/2O_2+V_0"+2e$$

图 2 两种掺杂的 CeO<sub>2</sub> 基电解质在不同氧分压下的电子电导率<sup>[7]</sup>。(CeO<sub>2</sub>)<sub>0.8</sub>(GdO<sub>1.5</sub>)<sub>0.2</sub> 和(CeO<sub>2</sub>)<sub>0.8</sub> (SmO<sub>1.5</sub>)<sub>0.2</sub> 的电子电导率在高氧分压区是恒定的,而在低氧分压区随氧分压区降低而不断增加。

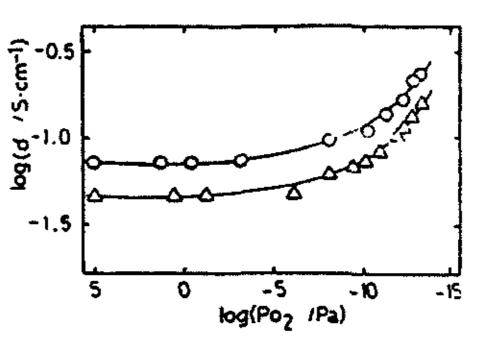


图 2 800℃时电子电导率与氧分压的 关系<sup>[7]</sup>:

(O)(CeO<sub>2</sub>)<sub>0.8</sub>(SmO<sub>1.5</sub>)<sub>0.2</sub>; ( $\triangle$ )(CeO<sub>2</sub>)<sub>0.8</sub>(GdO<sub>1.5</sub>)<sub>0.2</sub>

在稀土氧化物掺杂  $CeO_2$  材料中,当氧分压在  $10^9$ - $10^{-10}$ Pa 范围内,掺  $Sm_2O_3$  的  $CeO_2$  稳定性最好,但若氧分压小于  $10^{-14}$ Pa 时,它们之间差不多。掺  $Yb_2O_3$  的  $CeO_2$  材料最易还原。

因此,比较而言,(CeO<sub>2</sub>)<sub>0.8</sub>(SmO<sub>1.5</sub>)<sub>0.2</sub> 电解质在 CeO<sub>2</sub> 基氧化物中具有最高的离子电导率和抗还原能力,掺钐氧化铈是一种非常有希望的中温燃料电池电解质材料。

#### §4.2 改进的固相反应法制备 Ceo.8Smo.2O1.9 电解质及其电性能

要将掺杂氧化铈电解质用作燃料电池的电解质材料,材料需要致密才行。实际上,采用常规固相反应法,在空气中,在 1500 C以下很难做到致密,而烧结温度太高,会大大降低阳极(通常是 Ni-Doped  $CeO_2$ )的活性,所以烧结温度一般都应控制在 1400 C以下。因此,研究者一般采用湿化学反应法如共沉淀方法、溶胶-凝胶法,来制备致密的掺杂氧化铈电解质,但这些是化学法要求严格控制反应时的 pH 值、温度及反应剂的浓度等,有的还需要引入大量的有机物,溶液操作量大、过滤洗涤干燥困难、过程繁杂、耗能费工等,一般不适于大批量生产。在这一章中,作者创新的引入一种成本低廉、简单易行的改进的固相反应法来制备  $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$  粉体,并对粉体的烧结活性和电导率进行表征,并与本实验室和文献中报导的其它方法进行比较。这种方法是以现有的固相反应法为基础,其关键是在原始反应物料的机械混合过程中添加适量有机分散剂以提高原料之间混合的均一性。

#### 4.2.1 Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub>制备及表征

将化学计量的  $Ce(NO)_36.37H_2O$ 、 $Sm_2O_3$ 、适量的分散剂和蒸馏水混合球磨制成浆料,干燥后分别在 500°C、600°C、700°C、800°C、900°C和 1000°C温度下煅烧 2 小时,获得所需的  $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ ,分别称为 500SDC、600SDC、700SDC、800SDC、900SDC 和 1000SDC。为了考察分散剂是否在粉体制备中起到作用,按同样的原料粉体和水的比例但不加入分散剂进行球磨后在 900°C下煅烧得到粉体 900SDC(B)。

用 X-射线衍射仪对在各个煅烧温度下获得的 SDC 粉末进行 XRD 相分析,用透射电镜对 SDC 粉末进行粒径和形貌观察。

将煅烧得到的粉体用冷压模具压制成片,然后在 1350℃烧结 5 个小时。用阿基米德法测定烧结体密度,并以相对密度形式表示。用阻抗谱仪测定样品的电导率。

#### 4.2.2 XRD 物相分析和电镜形貌观察

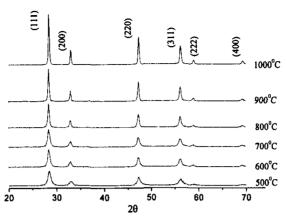


图 3 不同煅烧温度下 Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub>粉体的 XRD 图

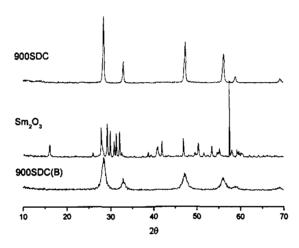


图 4 900SDC, 900SDC (B), Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉体的 XRD 图

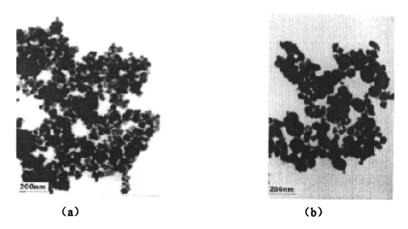


图 5 在 900℃ (a) 和 1000℃ (b) 下煅烧的 Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub>粉末的 TEM 照片 Fig.5 TEM photographs of Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> powders (a) calcinated at 900℃; (b) calcinated at 1000℃

图 3 所示的分别是在  $500^{\circ}$ C、 $600^{\circ}$ C、 $700^{\circ}$ C、 $800^{\circ}$ C、 $900^{\circ}$ C和  $1000^{\circ}$ C温度下煅烧所得的  $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ 粉末 XRD 图。从图中可知,在  $500^{\circ}$ C下粉体还基本还未成萤石相,衍射峰很宽且很弱;在  $600^{\circ}$ C开始成相,随着煅烧温度的提高,成相逐渐显著,而且衍射峰的宽化程度逐渐降低,这表明粉末晶粒尺寸逐渐增大。如图 4 是 900SDC、 $Sm_2O_3$ 和未加分散剂的情况下得到的粉体 900SDC (B)、的 XRD 图。对比三者的 XRD 图可以看出在未加分散剂的情况下,在  $900^{\circ}$ C下煅烧的粉体仍未完全成相,这说明分散剂的加入确实提高了反应体系的均匀性从而降低了成相温度。

根据 TEM 照片,所制备的粉体基本成球形,而本实验室用化学共沉淀法制得的粉体是棒状的,因此从形貌上讲,本方法所制备的粉体更适合后续操作。在 600SDC、700SDC、800SDC、900SDC 和 1000SDC 晶粒粒径分别约为 20nm、30nm、40nm、60nm 和 100nm。图 5 给出了 900SDC 和 1000SDC 粉体的 TEM 照片。

#### 4.2.3 煅烧温度对固体电解质微结构影响

为了考察粉体的烧结活性,将由不同煅烧温度的 SDC 粉末制成的样品在相同的压力下压制成片,在 1350℃下烧结 5h 后得到烧结体。生坯密度和烧结密度与粉体煅烧温度的关系如图 6 所示。可以看出在相同的烧结温度下煅烧温度为700℃的粉末 700SDC 制成的样品的相对密度最高,达到95%。然而,煅烧温度为 600℃的粉末制成的样品 600SDC 在 1350℃时密度却较低,而 1000℃的粉末制成的样品

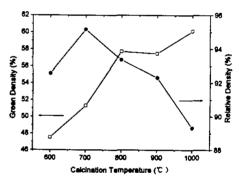


图 6 Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub>粉体生坯密度和烧结密度 与粉体煅烧温度的关系

Fig.6 Green and relative density as a function of calcination temperature of Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub>

1000SDC 在 1350℃时相对密度还不到 90%。这主要是因为虽然 600SDC 粉体粒 径小、比表面积大、烧结活性高,但粉体的生坯密度也最小,因而烧结密度并不是最高;而 1000SDC 粉体虽然生坯密度最高,但由于它的粒子很大,烧结活性太差,所以烧结密度是最低的。而 700SDC 粉体既具有较高的烧结活性,又有一定的生坯密度,所以在相同的烧结温度下得到最高的烧结密度。

本实验室用化学共沉淀法制备的 750SDC 粉体(煅烧温度为 750℃) 在相

同条件下的烧结密度为 96%,可见用我们改进的固相反应法制备的粉体具有与 共沉淀法可比的烧结活性。

#### 4.2.5 电导率测量

如图 7 是分别用本方法和实验室的化学共沉淀法制备的电解质的电导率的 Arrhenius 曲线。总体上讲,两种方法得到的电导率和活化能相差不大。在 600℃到 700℃之间,用化学共沉淀制得的粉体的电导率更高,而在 700℃到 800℃之间,用改进的固相反应法制得的粉体的电导率更高。从活化能上来讲,化学共沉淀法的粉体的活化能更低。

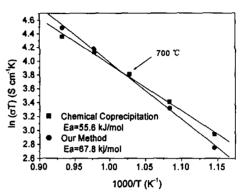


图 7 两种方法制得的 Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> 电解质的 ln ( σ T)与 1000/T 关系图

另一方面,与文献中的数据比较结果如下表 1,可以看出用改进的固相反应法制备的  $Ce_n s m_o , O_1$ 。的电导率与活化能与文献中报道的基本相同。

表 1 Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> 电解质的电导率 Table 1 Conductivity(S/cm) of Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> electrolytes

制备方法	600°C	700°C	800°C	活化能 (kJ/mol)	文献
共沉淀(1500°C)	0.017				K. Eguchi et al <sup>[7]</sup>
Sol-gel(1400℃)	0.005	<del></del>			W. Huang et al[8]
固相反应(1550℃)	0.01			82.0	G. B. Balazs <sup>[9]</sup>
固相反应(1600℃)		]	0.09	66.0	H.Yoshida et al[10]
共沉淀(1500℃)		0.041	0.088		J. Vanherle et al <sup>[11]</sup>
共沉淀(1350°C)	0.022	0.046	0.073	55.6	本实验室
改进的固相反应法(1350℃)	0.018	0.046	0.083	67.8	本方法

结合烧结活性和电性能测试结果,认为用这种改进的固相反应法制备 Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> 电解质是可行的。本方法表观上是对现有的固相反应法进行改革,但实质上是利用了溶液浸润、表面化学分散、微机械化学效应作用等等综合原理,在其原始反应物料的机械混合过程中添加某些有机分散剂,这样可以大大

改善混合效果且增强了反应物之间的反应活性,以克服原有固相反应法必须反复进行长时间研磨、压片和灼烧的缺点。本方法与已有技术相比具有如下优点:

- (1)由于原料混合过程是在含有有机分散剂(或称表面活性剂)的水溶液中球磨或研磨混和,使得原料组分得以充分粉碎、分散和均匀混和,特别是研磨混合过程中的机械化学效应,大大提高了原料的反应活性。
- (2) 本方法所涉及的金属氧化物或金属碳酸盐、硝酸盐原料和有机分散剂简单 易得,适用于广泛的多元复合氧化物微粉的制备。
- (3) 本方法中所用的有机分散剂用量少,价廉无毒且易于除去,使得制备过程成本低而对环境无污染。
- (4) 本方法操作简单易行,无须特殊设备,亦无须经过化学合成操作,可大批量生产,设备投资和操作费用皆低。

## 本章总结

## 参考文献

- [1] Meng Guangyao, Liu Wanyu, and Peng Dingkun, "New Solid State Fuel Cells-Green Power Source for 21\* Century", in Proceedings of the 97th Xiangshan Science Conference on New Solid State Fuel Cells, edited by Meng Guangyao, Liu Wanyu and Peng Dingkun, Xiangshan, Beijing, June14-17, 1998, p.1-19
- [2] N. Q. Minh, "Solid State Fuel Cell Technology Development", ibid, P 23
- [3] T. Takahashi, Physics of Electrolytes, Vol 2, J. Hladik, Ed., Academic Press, London, 1972
- [4] N.Q. Minh and T. Takahashi, Stack design and fabrication, in "Science and technology of ceramic fuel cells", Elsevier Science B.V., The Netherlands, 1995
- [5] Xia Changrong, Gu Yunfeng, Peng Dingkun and Meng Guangyao, "Soft Chemical Route and New Oxide Fuel Cells, in Proceedings of the 97th Xiangshan Science Conference on New Solid State Fuel Cells, edited by Meng Guangyao, Liu Wanyu and Peng Dingkun, Xiangshan, Beijing, June 14-17, 1998, P.45-55
- [6] S. de Souza, S. J. Visco, L. C. de Jonghe, "Thin-film solid oxide fuel cell with high performance at low-temperature", Solid State Ionics, 98, 57-61(1997)
- [7] K. Eguchi, T. Setoguchi, T. Inoue, H. Arai, "Electrical properties of ceria-based oxides and their application to solid oxide fuel cells", Solid State Ionics, 52, 165-172(1992)
- [8] W. Huang, P. Shuk, M. Greenblatt, Solid State Ionics, 100(1997)23
- [9] G. B. Balazs, R.S.Glass, Solid State Ionics, 76 (1995)155
- [10] Hiroyuki Yoshida, Hiroshi Deguchi, Kazuhiro Miura, Masaki Horiuchi, Toru Inagaki, Solid State Ionics, 140(2001) 191
- [11] J. Vanherle, T. Horita, T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa, M. Dokiya, Solid State Ionics, 86-88(1996)1255

# 硕士期间发表论文及申请专利目录

- 赖炜, 刘杏芹, "聚丙烯酸(PAA) 在水溶液中的行为及其α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
   悬浮液流变性研究", *化学物理学报*,已接受,2001 年
- 2. <u>赖炜</u>,李刚,刘杏芹,孟广耀,"大孔氧化铝支撑体上细孔膜的制备研究",*膜科学与技术*,已接受,2001年
- 3. Wei Lai, Xingqin Liu, Ruiqiang Yan, Guangyao Meng, "Effects of dispersant and solid loadings on the α -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> microporous membranes prepared by dip coating", The Second China International Conference on High-Performance Ceramics, November 11-15, 2001, Kunming, Yunnan Province, China, accepted
- 4. 顾云峰, <u>赖炜</u>, 刘杏芹, 孟广耀, "陶瓷支撑体膜的约束烧结过程", 第一届全国无机膜会议, 大连, 中国, 5月21—24日, 2000年

专利:

1. 一种制备多元复合金属氧化物功能陶瓷微粉的方法 (专利申请号: 01108118.X)