

# 电泳沉积法制备氧化铝陶瓷膜的研究

陈晓晓 魏 刚 张元晶 付国柱 乔 宁\*

(北京化工大学 化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029)

**摘 要:** 以工业级陶瓷片为支撑体, 氧化铝溶胶为电泳液, 采用电泳沉积的方法制备了氧化铝陶瓷膜。当在 30 V 的电压条件下电泳 3 min, 经沉积-干燥-烧结工艺, 反复进行 3 次后, 即可得到氧化铝纳滤膜。采用 SEM 和液-液排除法等手段对纳滤膜进行表征, 结果表明, 膜厚在 50  $\mu\text{m}$  左右, 孔隙率为 31.51%, 平均孔径为 3.1 nm, 孔径分布为 2.88 ~ 5.76 nm。性能测试表明, 氧化铝纳滤膜对无机污染物和有机污染物均有强的截留作用, 且性能较稳定。

**关键词:** 电泳沉积; 氧化铝陶瓷膜; 截留率; 废水处理

**中图分类号:** TQ174.7

## 引 言

纳滤是介于反渗透与超滤之间的一种以压力为驱动的新型膜分离技术。纳滤膜是一种具有纳米级孔径, 其截留分子量在 200 ~ 1000 之间<sup>[1]</sup>的膜。无机纳滤膜因具有高温热稳定性强、生物化学稳定性好、对有机溶剂的抵抗性佳、易再生、易清洗、寿命长等优势而得到了广泛关注。目前, 制备无机纳滤膜的最主要方法为溶胶-凝胶法<sup>[2]</sup>。然而, 溶胶-凝胶法制备纳滤厚膜的成膜工艺繁琐, 效率低且难以进行控制。

电泳沉积法是近年发展起来的新型制膜技术, 是一种在外加电场的作用下, 由胶体粒子在分散介质中向电极迁移后沉积在电极表面, 并通过颗粒团聚形成均质膜的方法。Ryan 等<sup>[3]</sup>用浓黏土浆料于 70 V 电压、8 A 电流在孔性石墨模具上沉积 15 min, 制成了 1 cm 厚的陶瓷膜。Harbach 等<sup>[4]</sup>在乙醇-聚丙烯酸体系中将 0.15  $\mu\text{m}$  的氧化铝微粒沉积在不锈钢上, 制得完全致密的氧化铝陶瓷膜, 此方法具有烧结温度低的优点。范晓丹等<sup>[5]</sup>在 50 ~ 100 V/cm 的电场下, 使氧化铝溶胶沉积在电极上, 制备出  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  微孔膜, 膜面平整, 未见明显开裂。

本文采用电泳沉积法, 以氧化铝溶胶作为电泳液, 石墨为电极, 在工业级陶瓷片表面制备了氧化铝

陶瓷膜, 研究了氧化铝陶瓷膜的成膜工艺, 并探讨了膜对无机污染物和有机污染物的截留性能。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料和仪器

异丙醇铝, 分析纯, 天津市福晨化学试剂厂; 硝酸, 分析纯, 北京化工厂; 聚乙烯醇(PVA), 聚合度为 1750, 分子量为 74885 ~ 79290, 天津市天大化工实验厂; 聚乙二醇(PEG), 分子量分别为 300, 400, 2000, 天津市天泰精细化工有限公司; 羧甲基纤维素(CMC), 分析纯, 分子量为  $6400 \pm 1000$ , 北京南苑化工厂; 陶瓷片, 潮州市枫溪区联诚工艺瓷厂; 石墨电极, 实验室自制。

WYK-5010B2 型直流稳压稳流电源, 扬州华泰电子有限公司; SX2-2.5-12 型箱式电阻炉, 北京电炉厂; 721 型紫外-可见分光光度计, 上海精密科学仪器有限公司; COD 消解仪、哈希 COD 测定试管, 美国哈希公司。

### 1.2 氧化铝陶瓷膜的制备

将异丙醇铝加入到 0.025 mol/L 的硝酸溶液中(异丙醇铝的质量分数为 6% ~ 7%), 搅拌 5 ~ 10 min 后, 迅速加热到 90  $^{\circ}\text{C}$ , 恒温回流反应约 6h 左右后, 再加入成膜助剂, 搅拌至完全溶解, 冷却后即得胶体。将胶体离心分离除去沉淀后陈化 4 ~ 7 d, 即得到半透明氧化铝溶胶。在 20 ~ 30  $^{\circ}\text{C}$  的温度下, 以氧化铝溶胶为电泳液, 将阴阳石墨电极按 2 ~ 3 cm 的距离插入电泳液中, 在靠近阴极 1 ~ 2 mm 处放入陶瓷片支撑体, 然后在一定的电压和时间下进行电泳沉积。将沉积得到的膜, 干燥后进行烧结, 即得氧化铝陶瓷膜。

收稿日期: 2011-04-04

基金项目: 国家“863”计划(2009AA03Z803)

第一作者: 女, 1985 年生, 硕士生

\* 通讯联系人

E-mail: qiaoning@mail.buct.edu.cn

### 1.3 结构表征及性能测试

(1) 膜水通量 采用膜过滤装置,在 0.3 MPa 操作压力下,测定一定时间内水透过体积。按照式(1)计算水通量。

$$J = V / (A \cdot t) \quad (1)$$

式中,  $V$  为液体透过体积(L);  $A$  为膜的有效面积( $\text{m}^2$ );  $t$  为时间(h)。

(2) 孔径及其孔径分布 采用液-液排除法的原理、方法和装置,以丁醇-蒸馏水为体系(表面张力  $\sigma = 1.8 \text{ mN/m}$ )进行测定<sup>[6]</sup>。

(3) 孔隙率 根据 GB/T 1966—1996,用煮沸法测得。

(4) 钙离子截留率 根据 GB/T 7476—1987,测得钙离子的截留率。

(5) 铜离子截留率 根据 HJ 485—2009,采用分光光度法测定铜离子的含量。利用公式(2)计算其截留率  $R$ 。

$$R = (c_0 - c_p) / c_0 \times 100\% \quad (2)$$

式中,  $c_0$  为进料液浓度,  $c_p$  为透过液浓度。

(6) COD 去除率 利用重铬酸钾法测得水样 COD 值<sup>[7]</sup>。按公式(3)计算 COD 去除率  $R_C$ 。

$$R_C = (A_0 - A_p) / A_0 \times 100\% \quad (3)$$

式中,  $A_0$  为水样初始 COD 值,  $A_p$  为水样处理后的 COD 值。

(7) 膜形态表征 用 HITACHIS-4700 扫描电镜观测陶瓷支撑体、陶瓷膜表面形貌及陶瓷膜横断面。

## 2 结果与讨论

### 2.1 反应条件对氧化铝膜的影响

#### 2.1.1 成膜助剂

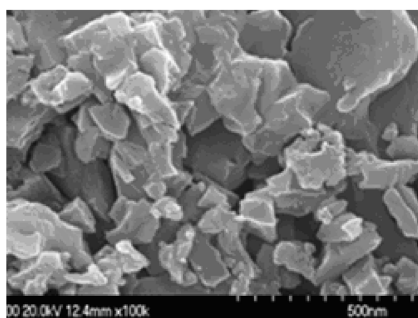
首先,选取了 3 种不同的成膜助剂,聚乙二醇(PEG)、羧甲基纤维素(CMC)和聚乙烯醇(PVA),考察了上述助剂对氧化铝膜成膜的影响。结果表明,当 PEG 和 CMC 作为成膜助剂时,所得沉积膜并不均匀,干燥后易出现团聚物或膜层脱落的现象。而当聚乙烯醇作为成膜助剂时,能有效减小膜表面张力,提高膜的光滑性和均匀性,成膜效果优秀。

因此,选取聚乙烯醇作为成膜助剂,考察了其用量对膜的表面形貌的影响,成膜结果如表 1 和图 1 所示。

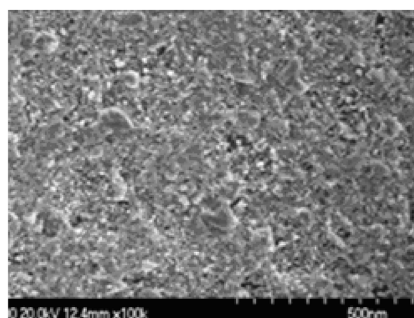
表 1 PVA 用量对成膜的影响

Table 1 Influence of PVA content on film formation

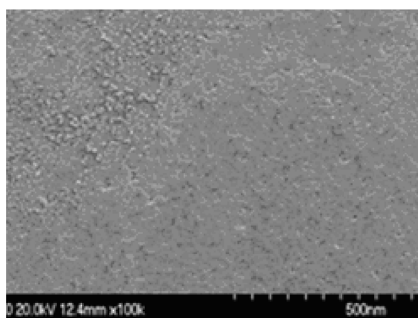
$w_{\text{PVA}} / \%$	成膜现象
0	膜表面呈粉末状
0.1	电泳后能成膜,但有少许裂纹
0.2	电泳后成膜均匀,烧结后膜表面虽均匀平整,但不够光滑,不连续,不透明
0.3	电泳后,成膜光滑均匀且完整
0.4	电泳后,局部成膜,但膜表面不够平滑



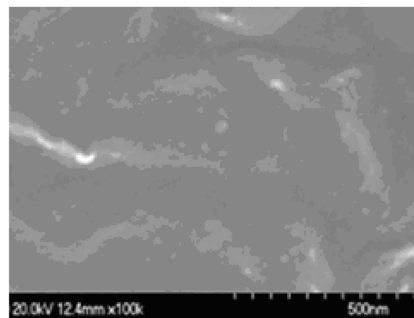
(a) 0.1%



(b) 0.2%



(c) 0.3%



(d) 0.4%

图 1 不同 PVA 用量的 SEM 图

Fig. 1 SEM micrographs of films with different PVA content

由表1和图1可知,当PVA用量占溶胶质量的0.2%以上时,能在陶瓷支撑体表面成膜,且成膜面积随着PVA用量的增大不断增加;当PVA质量分数为0.3%时,可形成完整且连续、均匀光滑的膜。然而,当PVA用量继续增加时,成膜又开始不完整。原因可能是氧化铝溶胶体系在电场作用下,有发生团聚而沉降的趋势,且沉降趋势随着体系浓度的增大和电场强度的增加而增强,这使得浓度相对较大的PVA体系的颗粒有效沉积数因沉降作用而减少,体系的电流也减小。同时,如果PVA用量过高,则胶体粒子之间彼此相接触而碰撞的机会也增加,极易发生团聚现象,最终因溶胶沉积层与基底结合性较差,而造成膜层脱落。

### 2.1.2 电泳电压

图2考察了25℃下,在制备氧化铝陶瓷膜时,电泳体系的电流随电压的变化关系。

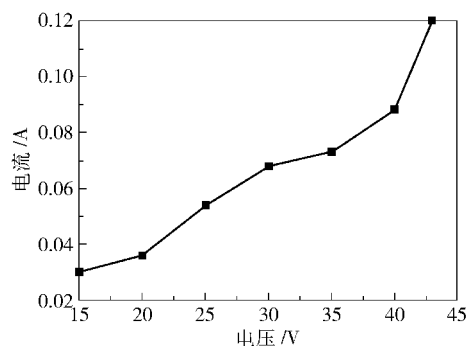


图2 电流-电压曲线

Fig.2 Current-voltage curve

由图2可知,随着电泳电压的不断升高,其体系的电流值也在逐渐增大。在一定的电压范围内,其增加的趋势比较缓慢。但当电压超过40V时,电流有显著的增加,大大加剧了水的电解反应,产生了大量气泡,阻碍了胶粒的电迁移运动,严重阻碍了电泳沉积过程。故将电泳成膜的电压值控制在不大于40V的范围内。

图3考察了制备氧化铝陶瓷膜时,经4min的电泳时间,电压对膜水通量的影响。由图3可知,在其他条件一定的情况下,随着电泳电压的增大,膜水通量也随之下降。

其原因在于电泳驱动力的增加,使得运动到陶瓷支撑体表面的溶胶颗粒增多,沉积速率增加,造成膜层的沉积量增加,孔径减小,使膜水通量下降。

图4考察了制备氧化铝陶瓷膜时,经3min的电泳时间,电压对氧化铝陶瓷膜孔径分布的影响。

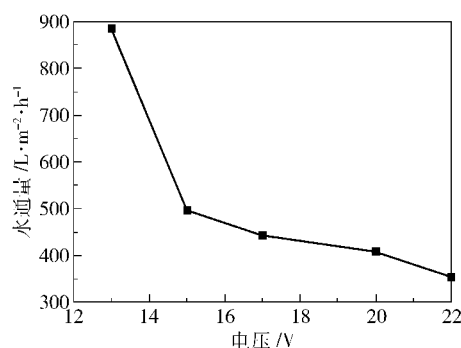


图3 氧化铝膜水通量与电压的关系

Fig.3 Relationship between water flux and voltage of the alumina ceramic membrane

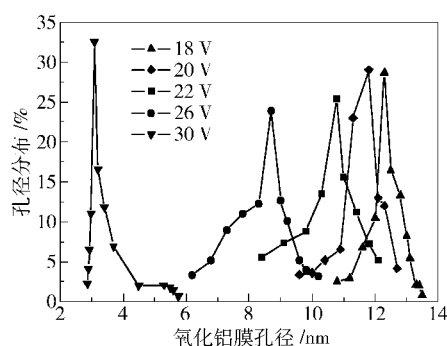


图4 不同电压下的氧化铝膜孔径分布

Fig.4 Pore size distribution of the alumina ceramic membrane with different voltages

由图4可见,电泳电压越大,所制膜的孔径越小,孔径分布越窄。

### 2.1.3 电泳时间

图5考察了制备氧化铝陶瓷膜时,在30V的电压下,电泳时间对膜水通量的影响。

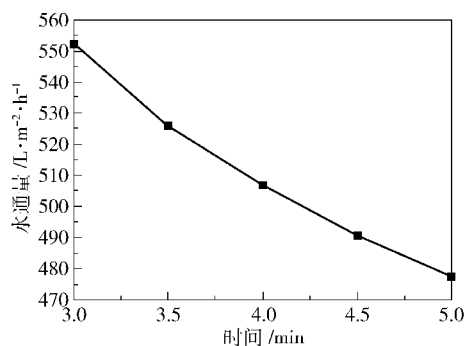


图5 氧化铝膜水通量与电泳时间的关系

Fig.5 Relationship between water flux and electrophoresis time for the alumina ceramic membrane

由图5可见,在其他条件一定的情况下,随着电泳时间的延长,膜水通量也随之下降。原因在于时间的延长直接导致膜厚度的增加,其孔径越来越小,

因此其膜水通量有所降低。

图 6 考察了制备氧化铝陶瓷膜时,在 30 V 的电压下,电泳时间对氧化铝陶瓷膜的孔径分布的影响。由图 6 可知,在 30 V 电压下,电泳时间越长,所得膜的孔径越小,孔径分布越窄。

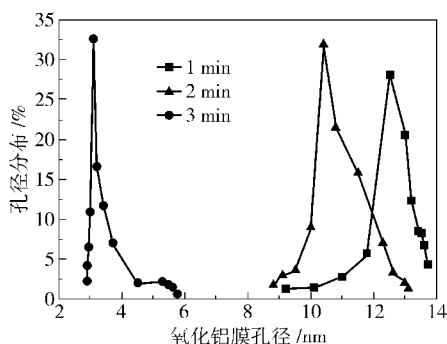


图 6 不同时间下的氧化铝膜孔径分布

Fig. 6 Pore size distribution of alumina ceramic membrane with different times

在一定的时间范围内,电泳时间越长,所得到的膜层越厚,且膜沉积得越均匀。但电泳时间过长,反而对成膜不利。这可能是因为沉降作用使得悬浮液的浓度沿重力方向的增加而造成的。过长的沉积时间会导致陶瓷支撑体由上而下的单位面积上沉积量的差别增大,造成涂层的不均匀<sup>[8]</sup>。由图 6 可知,在制备氧化铝陶瓷膜时,当电压为 30 V 时,电泳 2 min 和电泳 3 min 所得膜的孔径差异较大,这是因为作为基质膜的陶瓷支撑体在经过前 2 min 的电泳后,其表面缺陷得到一定的修复,导致继续在上沉积所得膜的质量有明显改善。当采用 3 ~ 5 min 的时间时,其沉积效果较好。

#### 2.1.4 烧成温度

对 30 V 电压下电泳沉积 5 min 的膜,分别选取 500, 550, 600, 650 和 700 °C 的烧结温度,并与不同的保温时间组合,对膜水通量进行测定,结果如图 7 所示。

由图 7 可知,在保温时间相同的情况下,水通量随着烧结温度的升高呈现出先减小后增大的现象;在同一温度下,延长保温时间,会使其水通量变大。

一般来说,膜在高温焙烧时,胶粒之间会相互联结在一起,随着温度的不断提升,彼此间趋于致密化,故提高烧结温度会降低膜孔数量,使水通量降低。但过烧时,晶粒可能会发生再结晶作用而异常长大,或由于液相黏度降低的缘故,而将合并闭口气

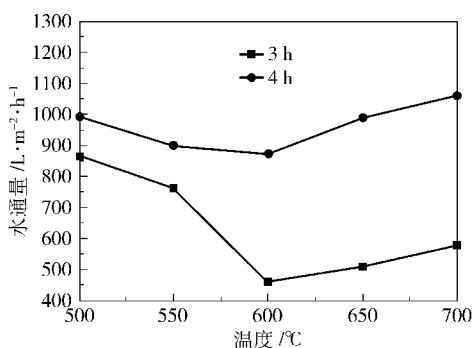


图 7 氧化铝膜水通量与烧结温度的关系

Fig. 7 Relationship between water flux and sintering temperature of the alumina ceramic membrane

孔,最终导致开口气孔的增加,使得膜孔径及总气孔率随之相应增加,故水通量有所增加<sup>[9]</sup>。

综上,通过对成膜条件的讨论,最终可确定电泳沉积氧化铝陶瓷膜的最优制备工艺为:在溶胶中加入质量分数为 0.3% PVA 助剂,将 30 V 电压下电泳沉积 3 min 所得到的膜,经室温干燥并以 600 °C 温度烧结 3 h,重复电泳-干燥-烧结步骤 3 次后,即可在陶瓷支撑体表面得到光滑、完整、连续的膜。其膜水通量为 278.99 L/m²·h,孔隙率为 31.51%,平均孔径为 3.1 nm,孔径分布在 2.88 ~ 5.76 nm。

#### 2.2 膜的表面形貌

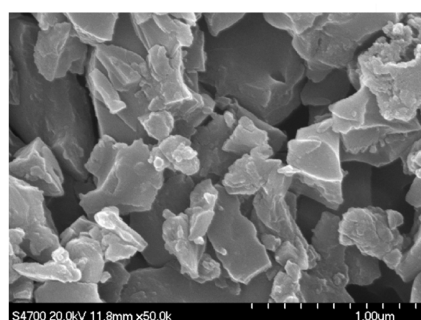
图 8(a) ~ (c) 分别是陶瓷支撑体、氧化铝陶瓷膜和膜断面的 SEM 图。

由图 8(a) 可知,陶瓷支撑体在电泳前,表面存在有大颗粒,相当粗糙,其膜孔是以通孔的形式存在,但孔的内部分布较均匀。由图 8(b) 可知,经电泳沉积所制得的氧化铝膜,膜的表面均匀平整,成膜良好。这说明电泳沉积能明显改善支撑体表面的粗糙程度,对支撑体的表面缺陷有很好的修复作用。由图 8(c) 可知,膜厚约为 50 μm。

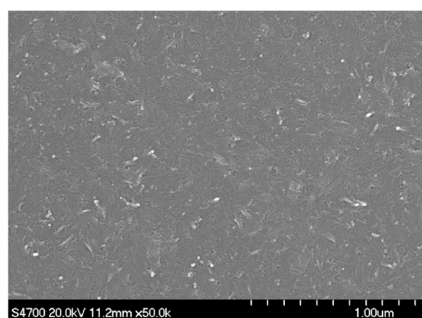
#### 2.3 氧化铝陶瓷膜的截留性能

利用膜过滤装置,分别对 0.5 MPa 操作压力下, pH 值为 4,浓度为 0.01 mol/L 的氯化钙溶液、0.3 MPa 操作压力下的含铜废水以及 0.6 MPa 操作压力下的印染废水(COD 为 585.3 mg/L,表观呈红棕色)进行处理。图 9 考察了膜处理溶液时,时间对无机离子的截留率和 COD 去除率的影响。由图 9 可知,膜对无机离子的截留效果优良,对钙离子和铜离子的截留率大致保持在某一数值附近,变化不大,而对印染废水 COD 的去除率随时间延长略微有所下降。

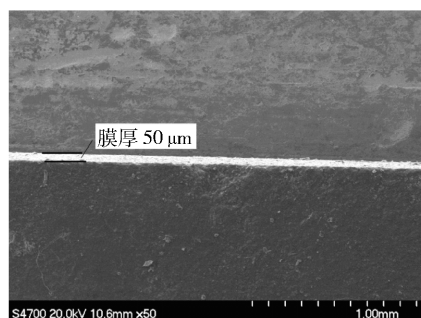




(a) 陶瓷支撑体



(b) 氧化铝陶瓷膜



(c) 氧化铝陶瓷膜的断面

图 8 陶瓷支撑体、氧化铝陶瓷膜、氧化铝陶瓷膜断面的 SEM 图

Fig. 8 SEM images of the ceramic support, alumina ceramic membrane, and alumina ceramic membrane section

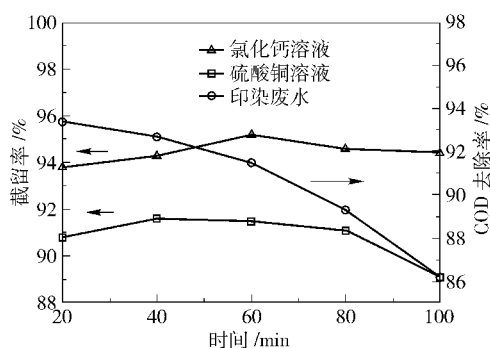


图 9 氧化铝膜截留性能随时间变化曲线

Fig. 9 Relationship between rejection performance and time for the alumina ceramic membrane

### 3 结论

(1) 以氧化铝溶胶作为电泳膜的沉积液, 利用电泳沉积法在工业级陶瓷片上制备了氧化铝薄膜, 其优化的电泳成膜制备工艺为: 在 20 ~ 30 ℃ 的温度下, 以陈化 4 ~ 7 d 的氧化铝溶胶作为电泳沉积液, 以石墨为电极, 放入陶瓷片支撑体, 电压 18 ~ 30 V, 电泳时间 3 ~ 5 min, 经室温干燥和程序烧结后, 可在陶瓷支撑体表面形成氧化铝薄膜。

(2) 经优化工艺制得的氧化铝陶瓷膜, 其膜表面均匀平整, 膜厚约在 50 μm 左右, 水通量为 278.99 L/(m<sup>2</sup>·h), 孔隙率为 31.51%, 平均孔径为 3.1 nm, 孔径分布为 2.88 ~ 5.76 nm。

(3) 利用电泳沉积膜分别对模拟高硬度废水、含铜废水和印染废水进行处理, 结果表明, 膜对上述废水中的无机盐离子和有机物均表现出了优良的截留能力, 且随时间的延长性能稳定。

### 参考文献:

- [1] 宋玉军, 刘福安, 杨勇, 等. 纳滤膜的制备及应用技术研究进展[J]. 化工科技, 1999, 7(3): 1-7.  
Song Y J, Liu F A, Yang Y, et al. Review on the preparation and application of nanofiltration membrane [J]. Sci-Tech in Chemical Industry, 1999, 7(3): 1-7. (in Chinese)
- [2] 李亚军, 隋贤栋, 黄肖容. 无机纳滤膜的研究进展[J]. 材料导报, 2003, 17: 30-32.  
Li Y J, Sui X D, Huang X R. Research progresses on inorganic nanofiltration membranes [J]. Journal of Materials Review, 2003, 17: 30-32. (in Chinese)
- [3] Ryan W, Massoud E. Electrophoretic deposition could speed up ceramic casting [J]. International Ceramic Review, 1979(2): 117-119.
- [4] Harbach F, Weiler L. Reliable ceramic components from colloidal suspensions [J]. Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft, 1990, 67: 130-135.
- [5] 范晓丹, 梁辉, 徐明霞, 等. 微孔 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜电泳沉积的研究 [J]. 天津大学学报, 2000, 33(5): 663-664.  
Fan X D, Liang H, Xu M X, et al. Study on electrophoretic deposition processing of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> microporous membranes [J]. Journal of Tianjin University, 2000, 33(5): 663-664. (in Chinese)
- [6] Egben J, Koro S W J. Ceramic membrane characterization via the bubble point technique [J]. Journal of Mem-

- brane Science, 1997, 124(2): 149–159.
- [7] 国家环保局. 水和废水监测分析方法[M]. 3 版. 北京: 科学出版社, 1989: 354–356.
- The State Environmental Protection Administration. Monitoring analysis method of water and wastewater[M]. 3rd Edition. Beijing: Science Press, 1989: 354–356. (in Chinese)
- [8] 赵文涛, 史景利, 郭全贵, 等. 石墨基体电泳沉积法制备 SiC 涂层[J]. 宇航材料工艺, 2008 (4): 51–54.
- Zhao W T, Shi J L, Guo Q G, et al. SiC coating by electrophoretic deposition on graphite substrate[J]. Journal of Space Material Technology, 2008 (4): 51–54. (in Chinese)
- [9] 李树尘, 陈长勇, 许基清. 材料工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000: 113.
- Li S C, Chen C Y, Xu J Q. Materials technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2000: 113. (in Chinese)

## Preparation of alumina ceramic membranes by electrophoresis

CHEN XiaoXiao WEI Gang ZHANG YuanJing FU GuoZhu QIAO Ning

(State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** Alumina ceramic membranes have been prepared by electrophoresis using an industrial ceramic as the electrophoretic matrix and alumina sol as the electrophoretic liquid. A nanofiltration membrane was prepared using the electrophoretic process and a coating-drying-sintering process repeated three times. The optimum electrophoresis time was found to be 3 min with a voltage of 30 V. The  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ceramic membrane obtained under these experimental conditions was characterized by SEM and liquid-liquid displacement methods. A ceramic membrane with a thickness of 50  $\mu\text{m}$  had a porosity ratio of 31.51%, a pore size of 3.1 nm and a pore size distribution of 2.88 nm to 5.76 nm. Performance tests showed that the membrane had strong interception effects on both inorganic pollutants and organic pollutants.

**Key words:** electrophoretic deposition; alumina ceramic membrane; rejection rate; wastewater treatment