

多孔陶瓷薄膜表面形貌研究

曾智强 萧小月 桂治轮 李龙土

(清华大学)

摘 要 用原子力显微镜 (AFM) 观察 Al_2O_3 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 及 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ 复合陶瓷薄膜的表面形貌. X 射线衍射 (XRD) 分析表明, Al_2O_3 薄膜的晶相为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 薄膜由 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和非晶态 SiO_2 组成; 而 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ 薄膜的相成分为 Al_2O_3 、 TiO_2 、 $\text{Al}_4\text{Ti}_2\text{SiO}_{12}$ 和非晶态 SiO_2 , 各相的含量随化学成分变化而变化. AFM 观察结果表明, Al_2O_3 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 薄膜均为片状颗粒堆垛而成, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ 薄膜则为层状结构. 薄膜的表面形貌也随体系成分改变而改变. 通过表面粗糙度的计算, 认为各组分对表面特征的贡献不同: TiO_2 有利于降低表面粗糙度, 而 SiO_2 则使表面粗糙度增加. 说明陶瓷薄膜具有极大的表面改性潜力.

关键词 AFM 陶瓷薄膜 表面形貌

分类号 O484

STUDY ON SURFACE MORPHOLOGY OF POROUS CERAMIC MEMBRANES

ZENG Zhiqiang* XIAO Xiaoyue GUI Zhilun LI Longtu

(*Department of Materials Science & Engineering, Tsinghua University*)

ABSTRACT Surface morphology of Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ ceramic membranes was investigated by atom force microscope (AFM). X ray diffraction spectra (XRD) were employed to determine the phase configuration of these ceramic membranes. The results showed that $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ was the main phase of Al_2O_3 membranes; $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ membranes consisted of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and non-crystalline SiO_2 , and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ membranes contained four components: Al_2O_3 , TiO_2 , $\text{Al}_4\text{Ti}_2\text{SiO}_{12}$ and non-crystalline SiO_2 . $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ membranes were card-packed in appearance, while $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ membranes were sheet-packed. Both phase configuration and surface morphology varied with composition of the membranes. Roughness of the membranes revealed that the existence of TiO_2 could smooth the membrane surface but the roughness increased with the existence of SiO_2 . The ceramic membranes have a great potential for surface modifications.

KEY WORDS AFM, ceramic membranes, surface morphology

1996年12月30日收到初稿; 1997年8月18日收到修改稿.

本文联系人: 曾智强, 北京市 100084, 清华大学材料科学与工程系无机非金属教研组

* To whom correspondence should be addressed

薄膜的过滤性能和表面修饰性能都与其表面结构密切相关. 对于表面修饰而言, 薄膜的表面形貌尤为重要. 一般使用扫描电镜 (SEM) 研究材料的表面微观结构. 但由于陶瓷薄膜具有纳米级的微细结构, SEM 的分辨率不能满足需要. 原子力显微镜 (AFM) 可以分析表面的纳米级微细结构, 已被用于研究陶瓷材料和有机薄膜的表面结构^[1,2], 但用 AFM 观察陶瓷薄膜表面形貌的报道尚不多见. 本文用 AFM 观察单组分陶瓷薄膜 (Al_2O_3)、双组分薄膜 ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) 以及三组分薄膜 ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$) 的表面形貌, 使用 XRD 确定薄膜的相组成, 探讨了各组分对薄膜表面形貌的贡献, 为控制表面形貌提供依据.

1 实验方法

1.1 陶瓷薄膜的制备

用 Sol-Gel(溶胶-凝胶)法制备陶瓷薄膜. 为保证工艺的一致性, 除溶胶制备过程外, 其余步骤如陈化、涂覆、干燥、热处理均相同. 将得到的溶胶在室温下密封陈化 24h, 采用浸入法涂覆于多孔 Al_2O_3 陶瓷的表面, 在室温下自然干燥 24h 即得凝胶薄膜. 凝胶薄膜在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 处理 3h (升温速度为 $1\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$), 即得到多孔陶瓷薄膜.

在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下将异丙醇铝和水混合, 剧烈搅拌 1h, 然后加 HNO_3 调节 pH 值, 在 $95\text{ }^\circ\text{C}$ 下回流 16h, 制成 Al_2O_3 薄膜的前体 AlOOH 溶胶, 冷却后加入正硅酸乙酯. 体系以 HNO_3 为催化剂, 在室温下搅拌 2h, 制成 AlOOH-SiO_2 溶胶^[4], 冷却后加入正硅酸乙酯和钛酸四丁酯的混合乙醇溶液. 体系以 HNO_3 为催化剂, 在室温下搅拌 2h, 制成 $\text{AlOOH-SiO}_2\text{-TiO}_2$ 溶胶.

1.2 薄膜表面结构的表征

薄膜表面结构的主要参数是表面粗糙度^[5]. 表面各微区相对于中心平面的面积平均值称为平均粗糙度,

$$R_a = (L_x L_y)^{-1} \int_0^{L_y} \int_0^{L_x} |f(x, y)| \cdot dx dy \quad (1)$$

其中 $f(x, y)$ 为各微区相对于中心平面的面积, L_x 、 L_y 为扫描范围; 指定区域内各点高度值的标准离差称为均方根粗糙度,

$$R_q = [N^{-1} \sum (Z_i - Z_{av})^2]^{1/2} \quad (2)$$

其中 Z_i 为某点高度, Z_{av} 为指定区域内各点的平均高度, N 为点数; 五个最高峰和五个最低谷相对于参考平面的高度的平均值称为最大粗糙度 R_z .

1.3 测试方法

薄膜的相结构由 SRA-M18xHF X 射线衍射仪测定, 扫描速度为 $1^\circ\cdot\text{min}^{-1}$, 工作电压为 40kV, 电流为 100mA. 用 Nanoscope 3 原子力显微镜观察陶瓷薄膜的表面形貌, 显微镜使用 Si_3N_4 探针, 悬臂弹性常数为 $0.06\text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$. 原子力显微镜的成像模式为常规模式 (normal mode), 测试结果以三维形貌方式显示于计算机屏幕上, 再摄制成照片.

2 实验结果与讨论

2.1 薄膜相分析

由于体系结晶度较差, 结晶粒度很小, 导致 XRD 谱严重宽化, 某些弱峰被掩盖 (图 1a). 但仍可以鉴别出 Al_2O_3 薄膜的相成分为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. 而 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 体系各组分在溶胶、凝胶及热

处理过程中均无化学反应^[4], 薄膜的相组成也体现了这一点. XRD 谱显示薄膜由 γ - Al_2O_3 和非晶态 SiO_2 组成.

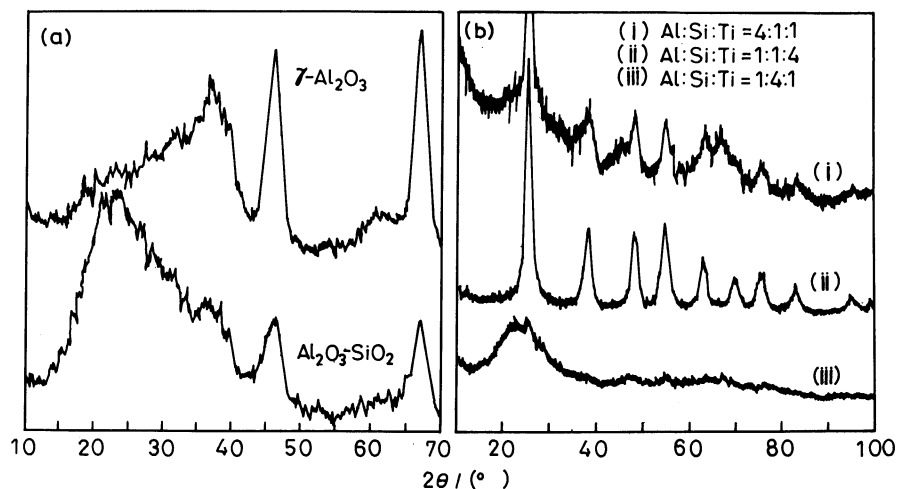


图 1 γ - Al_2O_3 、 Al_2O_3 - SiO_2 (a) 和 Al_2O_3 - SiO_2 - TiO_2 (b) 陶瓷薄膜 XRD 谱

Fig.1 XRD spectra of γ - Al_2O_3 , Al_2O_3 - SiO_2 (a) and Al_2O_3 - SiO_2 - TiO_2 (b) ceramic membranes

Al_2O_3 - SiO_2 - TiO_2 复合体系则由 Al_2O_3 、 TiO_2 、 $\text{Al}_4\text{Ti}_2\text{SiO}_{12}$ ($2\text{Al}_2\text{O}_3$ - SiO_2 - 2TiO_2) 及非晶态 SiO_2 组成 (图 1b). 各相的相对含量随体系成分变化而变化. Al:Si:Ti=4:1:1 时主相为 $\text{Al}_4\text{Ti}_2\text{SiO}_{12}$, 其余为 Al_2O_3 和 SiO_2 ; 当 Al:Si:Ti=1:1:4 时体系主要由 $\text{Al}_4\text{Ti}_2\text{SiO}_{12}$ 和 TiO_2 构成, Al_2O_3 和 SiO_2 含量甚微; 而 Al:Si:Ti=1:4:1 时 XRD 谱只显示非晶态 SiO_2 峰以及十分微弱的 $\text{Al}_4\text{Ti}_2\text{SiO}_{12}$ 峰, 其余相的特征峰均被掩盖. 也就是说, 在 Al_2O_3 - SiO_2 - TiO_2 体系中, 共同的相成分是 $\text{Al}_4\text{Ti}_2\text{SiO}_{12}$.

2.2 薄膜表面形貌观察

从图 2 可见, Al_2O_3 薄膜中的 γ - Al_2O_3 晶粒为片状, 呈“鱼鳞”状堆垛. 这和 Leenaars 的结论相符^[3], 同时也证明了 Leenaars 的“片状堆垛” (card-packed) 理论. Al_2O_3 - SiO_2 薄膜的表面形貌和 Al_2O_3 薄膜类似, 只是由于 SiO_2 包覆在 Al_2O_3 晶粒外部^[4], 薄膜的颗粒比较圆润. 同时, 由于溶胶中 SiO_2 和 AlOOH 晶粒的去极化作用, Al_2O_3 的堆垛方式有所变化.

Al_2O_3 - SiO_2 - TiO_2 体系成分对表面形貌特征影响很大. 图 3 表明, 当 Al:Si:Ti=1:1:4 时薄膜表面为整齐的层状结构, 和相应的 XRD 谱比较, 可以认定该层状结构的相成分是 $\text{Al}_4\text{Ti}_2\text{SiO}_{12}$. 当 Al:Si:Ti=1:4:1 时薄膜的主相是非晶态 SiO_2 , 但层状结构的 $\text{Al}_4\text{Ti}_2\text{SiO}_{12}$ 依然存在, 这和 XRD 分析结果一致. 当 Al:Si:Ti=1:1:4 时层状结构已不存在, 而代之以片状的颗粒. 这是由于大量 TiO_2 阻碍了 $\text{Al}_4\text{Ti}_2\text{SiO}_{12}$ 晶粒生长, 使之不能形成层状结构.

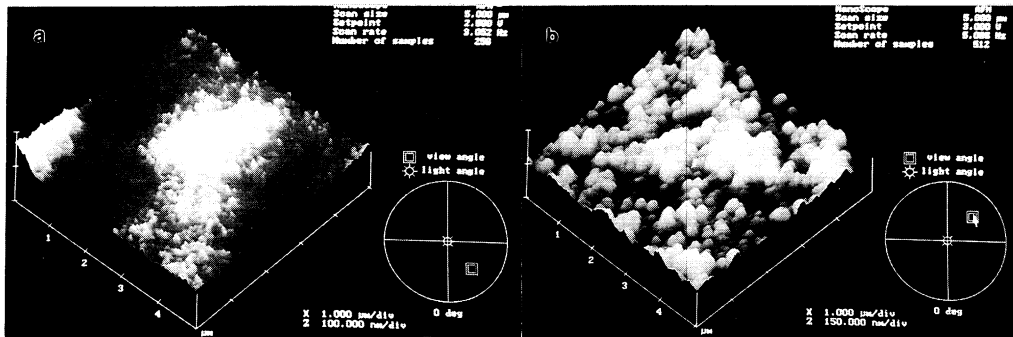


图 2 γ - Al_2O_3 与 SiO_2 - Al_2O_3 薄膜的 AFM 形貌

Fig.2 AFM image of γ - Al_2O_3 and SiO_2 - Al_2O_3 membranes (Visual field: $5\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$)

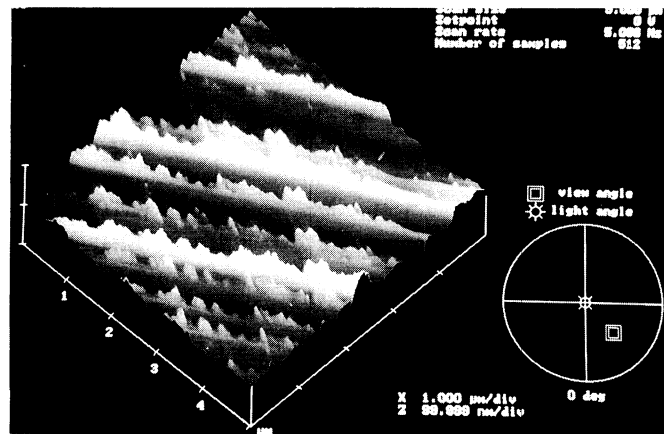


图 3 Al_2O_3 - SiO_2 - TiO_2 薄膜 AFM 形貌

Fig.3 AFM image of Al_2O_3 - SiO_2 - TiO_2 membranes (Visual field: $5\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$)

表 1 列出陶瓷薄膜的表面粗糙度参数. 可见三种统计方法得出的规律相同: TiO_2 有利于表面粗糙度的降低, 而 SiO_2 则使表面粗糙度增加. 这就是说, 可以通过改变体系成分控制薄膜的表面形貌, 从而得到具有所需表面特征的陶瓷薄膜.

表面改性 (表面修饰) 陶瓷薄膜的潜力很大, 而不同材料的复合又丰富了薄膜的表面化学性质. 改变薄膜的化学成分能够得到不同的相组成, 可以适应不同的需要; 可以控制薄膜的表面结构特征, 从而进一步提高表面修饰的可能, 如层状结构的薄膜有利于在薄膜表面枝接高分子官能团, 同时不会堵塞薄膜的微孔, 这样就兼顾了薄膜的功能和过滤特性.

表 1 陶瓷薄膜表面粗糙度比较

Table 1 Surface roughness comparison of the ceramic membranes

Membrane	R_a	R_q (RMS)	R_z
γ - Al_2O_3	0.786	1.428	2.718
Al_2O_3 - SiO_2 (Al:Si=4:1)	3.315	27.779	18.369
Al_2O_3 - SiO_2 - TiO_2 (Al:Si:Ti=4:1:1)	3.437	9.356	17.035
Al_2O_3 - SiO_2 - TiO_2 (Al:Si:Ti=1:1:4)	2.236	6.915	10.096
Al_2O_3 - SiO_2 - TiO_2 (Al:Si:Ti=1:4:1)	14.780	51.501	54.586

3 结 论

1. Al_2O_3 薄膜的晶相为 γ - Al_2O_3 ; Al_2O_3 - SiO_2 薄膜由 γ - Al_2O_3 和非晶态 SiO_2 组成; 而 Al_2O_3 - SiO_2 - TiO_2 薄膜的相成分为 Al_2O_3 、 TiO_2 、 $Al_4Ti_2SiO_{12}$ 和非晶态 SiO_2 , 各相的含量随化学成分变化而变化。

2. Al_2O_3 、 Al_2O_3 - SiO_2 薄膜均为片状颗粒堆垛而成, Al_2O_3 - SiO_2 - TiO_2 薄膜则呈现层状结构。薄膜的表面形貌特征也随体系成分改变而改变。

3. TiO_2 有利于表面粗糙度的降低, SiO_2 使表面粗糙度增加。

参 考 文 献

- 1 K.Yamana, M.Milamoto, S.Nakamura, K.Kihara, Key Engineering Materials, **111-112**, 57(1995)
- 2 Khulbe, B.Kruczek, G.Chowdhury, S.Gagne, T.Matsuura, Journal of Applied Polymer Science, **59**, 1151(1996)
- 3 A.F.M.Leenars, K.Keizer, A.J.Burggraaf, Journal of Materials Science, **19**(4), 1077(1984)
- 4 Z.Zeng, X.Xiao, Z.Gui, L.Li, in *Proceedings of International Conference on Electronic Components and Materials Sensors and Actuators* (Beijing, International Academic Publishers, 1995) p.121
- 5 R.E.Kesting, Journal of Applied Polymer Science, **41**, 2379(1990)