

Al₂O₃@5A 沸石材料制备及其空间分子污染吸附性能

宫向华, 祖丽娟, 吴金珠, 李杨, 吴晓宏

(哈尔滨工业大学 化工与化学学院, 哈尔滨 150000)

摘要: **目的** 采用原子层沉积技术 (ALD) 制备了 Al₂O₃@5A 沸石分子筛复合材料, 以提高材料的综合应用性能。**方法** 采用三甲基铝为铝源, 水为氧源, 氮气为载气, 工艺压力为 26.6 Pa, 沉积温度为 150 °C, 循环周期为 300, 在 5A 沸石分子筛球体表面生长膜厚约为 30 nm 的 Al₂O₃ 非晶薄膜, 探究 Al₂O₃ 薄膜对 5A 沸石分子筛的机械强度和吸附性能的影响。**结果** Al₂O₃ 薄膜均匀牢固地包覆在 5A 沸石分子筛表面, 有效抑制了分子筛的破裂掉粉。非晶态 Al₂O₃ 薄膜呈现均匀粗糙的纳米岛状形貌, 具有优异的疏水性。此外, Al₂O₃ 薄膜提供更多的活性铝, 有利于与有机污染物分子发生化学吸附。**结论** 采用 ALD 技术制备了形貌均匀、结构致密的 Al₂O₃ 非晶薄膜, 实现了对基底材料 5A 沸石分子筛的表面改性, 不但改善了材料的机械强度和使用稳定性, 而且提高了材料对有机污染物的吸附能力。

关键词: 沸石; 三氧化二铝; 原子层沉积技术; 空间分子污染; 吸附

中图分类号: TB33 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)12-0014-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.12.003

Preparation and Adsorption Properties of Al₂O₃@5A Zeolite Composites for Space Molecular Contamination

GONG Xiang-hua, ZU Li-jie, WU Jin-zhu, LI Yang, WU Xiao-hong

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150000, China)

ABSTRACT: Al₂O₃@5A zeolite composite was prepared by atomic layer deposition (ALD) to improve its comprehensive application performance. Trimethyl aluminum was used as an aluminum source, water as an oxygen source and nitrogen as carrier gas. Process pressure was 26.6 Pa, deposition temperature was 150 °C, and cycles were 300. The Al₂O₃ amorphous thin film with the thickness of about 30 nm was grown on the surfaces of 5A zeolite. The influence of Al₂O₃ thin film on the mechanical strength and adsorption performance of 5A zeolite was investigated. The Al₂O₃ thin film is uniformly coated on the surfaces of 5A zeolite, which effectively inhibits the fracture and slag-dropping. The amorphous Al₂O₃ thin film shows uniform

收稿日期: 2020-11-10; 修订日期: 2020-11-25

Received: 2020-11-10; Revised: 2020-11-25

基金项目: 国家自然科学基金 (51702067)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51702067)

作者简介: 宫向华 (1979—), 男, 博士研究生, 主要研究方向为功能材料。

Biography: GONG Xiang-hua (1979—), Male, Doctor, Research focus: functional materials.

通讯作者: 李杨 (1985—), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为功能材料。邮箱: liyang198517@hit.edu.cn

Corresponding author: LI Yang (1985—), Female, Doctor, Associate professor, Research focus: functional materials. E-mail: liyang198517@hit.edu.cn

引文格式: 宫向华, 祖丽娟, 吴金珠, 等. Al₂O₃@5A 沸石材料制备及其空间分子污染吸附性能[J]. 表面技术, 2020, 49(12): 14-22.

GONG Xiang-hua, ZU Li-jie, WU Jin-zhu, et al. Preparation and adsorption properties of Al₂O₃@5A zeolite composites for space molecular contamination[J]. Surface technology, 2020, 49(12): 14-22.

nano-island morphology, leading to excellent hydrophobicity. In addition, the Al_2O_3 thin film provides more active aluminum, which is conducive to chemisorption with organic pollutant molecules. The surface modification of 5A zeolite was realized by using ALD technique, the obtained unique Al_2O_3 amorphous film not only improves its mechanical strength and stability, but also enhances the adsorption capacity for organic pollutants.

KEY WORDS: zeolite; aluminum oxide; atomic layer deposition technology; space molecular contamination; adsorption

航天器在轨期间,其结构材料在高真空环境中会产生放气产物和原子氧剥蚀产物,这些空间分子污染物能够吸附在航天器及其各类载荷的表面,极大地影响了航天器的安全性与可靠性^[1-3]。目前,空间分子污染已成为航天器设计时必须考虑的因素之一,同时有效控制空间分子污染已成为航空航天领域亟需解决的重要问题之一。

美国、俄罗斯和欧洲各国已相继开展空间分子污染的相关研究工作。除了进行空间飞行试验研究外,还开展了地面模拟试验研究,同时结合理论计算,以加深对分子污染效应的认识,研发有效的方法和手段以削弱分子污染效应的影响^[4]。例如,2015年,美国国家航空航天局(National aeronautics and space administration, NASA)制备了吸附涂层,用于航天器关键载荷,有效吸附空间有机分子污染物,该吸附涂层已进入空间验证阶段^[5]。哈勃太空望远镜的很多元器件上,如广角行星相机和精密导航传感器等,都用到了分子吸附器^[6]。我国也高度重视空间分子污染物对航天器及其载荷的影响,但对分子污染效应的系统研究仍处于起步阶段。针对空间分子污染物,开展吸附材料的设计、制备和作用机制等研究工作的意义巨大,将为控制空间分子污染提供理论基础和技术支持。

空间分子污染处理方法分为主动法和被动法^[7]。主动法需要利用能量源,如加热、电子发射、原子氧等^[8]。被动法则利用材料自身特性来消除污染物,如防污染自清洁薄膜和分子吸收器等^[9]。目前,分子吸收器的使用最为广泛,其关键工作物质为吸附材料。

沸石分子筛(Zeolite)是控制空间分子污染的常用材料之一,它具有在低压和低浓度吸附容量大的优点^[10]。但由于沸石分子筛的机械强度不高,使用过程中易断裂掉渣,产生颗粒污染物^[11]。沸石分子筛的化学组成为 $(\text{M}_2/\text{N})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, M、N 分别为一价、二价阳离子,如 K^+ 、 Na^+ 和 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 等,其晶体结构中存在许多开放的微孔和介孔孔道,成为有效的吸附场所。

20 世纪 70 年代发明了原子层沉积技术(Atomic layer deposition, ALD),它具有高保形性、致密性、镀膜厚度可控等优点,可对各种基底材料表面进行自限制改性^[12-14]。基于这些独特的优势,ALD 技术在电子、能源、航天、环境、催化等领域的应用越来越广泛^[15-16]。近年来,ALD 技术在三维多孔材料的表面改性方面取得了突破,不但解决了沉积膜层在三维多孔复杂结构上分布不均匀的问题,而且可实现对膜

层材料的尺寸和厚度的调控^[17-19]。

本实验采用 ALD 技术,在 5A 沸石分子筛球体表面均匀包覆三氧化二铝(Al_2O_3)薄膜,得到 $\text{Al}_2\text{O}_3@5\text{A}$ 沸石分子筛复合材料。该复合材料既有沸石分子筛高效吸附的特性,又有 Al_2O_3 非晶薄膜高疏水且活性位点多的特性,从而提高了材料的综合吸附性能。此外,致密坚韧的 Al_2O_3 薄膜的均匀包覆有效解决了沸石分子筛球体易断裂掉渣的问题,从而提高了材料的机械强度和使用稳定性。

1 实验

球形 5A 沸石分子筛的分子式为 $3/4\text{CaO} \cdot 1/4\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 9/2\text{H}_2\text{O}$,其平均粒径为 3~5 mm,具有丰富的微孔和介孔(孔径<20 nm)孔道。本实验使用 TALD-100A 原子层沉积系统,采用三甲基铝(Trimethylaluminium, TMA)为铝源,水为氧源,高纯氮气(N_2)为载气,控制反应腔温度(沉积温度)为 150 °C,工艺压力为 26.6 Pa,循环周期为 100~500,在 5A 沸石分子筛球体表面沉积 Al_2O_3 非晶薄膜,得到 $\text{Al}_2\text{O}_3@5\text{A}$ 沸石分子筛复合材料。本实验分别选择空气中的水分和航天器常用 703 硅橡胶的热分解产物作为目标吸附质,开展 $\text{Al}_2\text{O}_3@5\text{A}$ 沸石分子筛复合材料吸附性能的探究。

ALD 沉积过程中,前驱体 TMA 进入腔体后在 5A 沸石分子筛表面发生吸附,继而与前驱体 H_2O 发生化学反应,从而形成 Al_2O_3 薄膜。图 1 为原子层沉

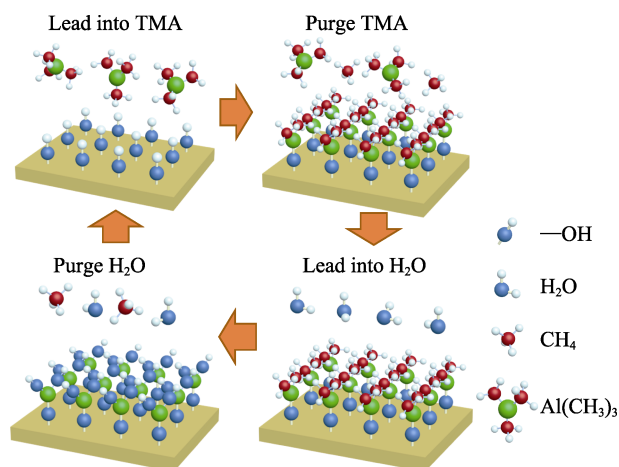


图 1 原子层沉积制备 Al_2O_3 薄膜的流程图

Fig.1 Flow chart for preparation of Al_2O_3 thin films by atomic layer deposition

积过程的流程图,每个循环周期主要包括以下4个过程,依次重复这些过程可获得所需薄膜。

1) 脉冲过程。气相前驱体 TMA 通过脉冲进入到反应腔体,并吸附在基底材料表面。

2) 净化过程。 N_2 吹扫去除反应腔体中多余的 TMA 和反应副产物(如甲烷)。

3) 脉冲过程。脉冲泵入气相前驱体 H_2O 至反应腔体,与基底材料表面吸附的 TMA 发生反应生成 Al_2O_3 薄膜。

4) 净化过程。 N_2 吹扫去除反应腔体中多余的 H_2O 和反应副产物(如甲烷)。

2 结果与讨论

2.1 $Al_2O_3@5A$ 沸石分子筛复合材料的表征

2.1.1 XPS 分析

控制沉积温度为 $150\text{ }^\circ\text{C}$, 循环周期为 300, 得到 $Al_2O_3@5A$ 沸石分子筛复合材料, 对其进行化学组成和晶体结构等分析。图 2 为 5A 沸石分子筛和 $Al_2O_3@5A$

沸石分子筛复合材料的 XPS 图谱。由图 2a 全谱图可以看出, 2 种样品的表面均有 Al、O、Si 和 C 元素, 其中, Al、O 和 Si 来自 5A 沸石分子筛的铝硅酸盐骨架以及表面沉积的 Al_2O_3 薄膜, C 则源于表面附着的各种含碳污染物。图 2b 和 2c 分别是 5A 沸石分子筛和 $Al_2O_3@5A$ 沸石分子筛复合材料的 Al2p 图谱。沸石分子筛骨架中的 Al_2O_3 的结合能约为 74.0 eV ^[22], 而 ALD 沉积的 Al_2O_3 的结合能约为 75.7 eV ^[23], 这说明两种 Al_2O_3 的结构有所不同。研究表明 ALD 沉积的 Al_2O_3 多为非晶结构^[23], 由此推测本实验所得 Al_2O_3 薄膜为非晶结构。图 2d 和 2e 分别是 5A 沸石分子筛和 $Al_2O_3@5A$ 沸石分子筛复合材料的 O1s 图谱, 可见两种材料均有沸石分子筛骨架中的 Al_2O_3 (532.5 eV) 和 SiO_2 (531.6 eV)^[22]。此外, $Al_2O_3@5A$ 沸石分子筛复合材料还出现了 ALD 沉积的 Al_2O_3 (531.9 eV)^[23], 再次验证了 ALD 沉积的非晶态 Al_2O_3 不同于基底材料中的结晶态 Al_2O_3 。上述数据与 XPS 标准手册中物质的结合能数据基本一致, 说明 ALD 技术成功制备了 Al_2O_3 非晶薄膜。

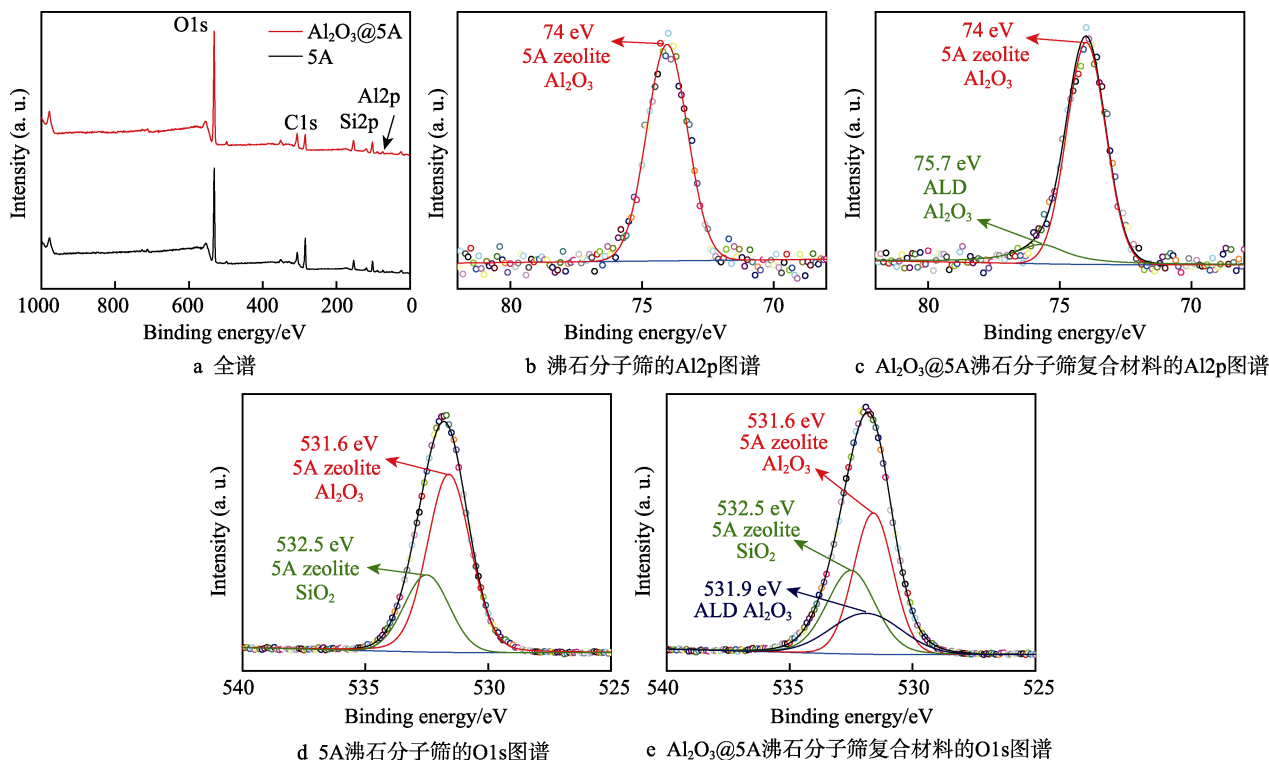


图 2 5A 沸石分子筛和 $Al_2O_3@5A$ 沸石分子筛复合材料的 XPS 图谱

Fig.2 XPS analysis of 5A and $Al_2O_3@5A$ composite: (a) full spectrum, (b) Al2p spectrum of 5A, (c) Al2p spectrum of $Al_2O_3@5A$ composite, (d) O1s spectrum of 5A, (e) O1s spectrum of $Al_2O_3@5A$ composite

2.1.2 TEM 分析

为进一步验证所得 Al_2O_3 薄膜为非晶结构, 对材料进行了高分辨 TEM 测试。图 3 为 5A 沸石分子筛和 $Al_2O_3@5A$ 沸石分子筛复合材料的高分辨 TEM 照片。从图 3a 可以看出, 5A 沸石分子筛具有规则的晶格条纹, 而图 3b 则显示 $Al_2O_3@5A$ 沸石分子筛复合

材料没有明显的晶格条纹, 这说明表面均匀包覆了非晶的 Al_2O_3 薄膜, 从而干扰了内部材料晶体结构的检出。图 3b 的插图为 $Al_2O_3@5A$ 沸石分子筛复合材料的选区电子衍射图, 呈现出典型的非晶材料的漫散射光晕和弥散的衍射环, 再次证明 ALD 沉积的 Al_2O_3 薄膜为非晶结构。

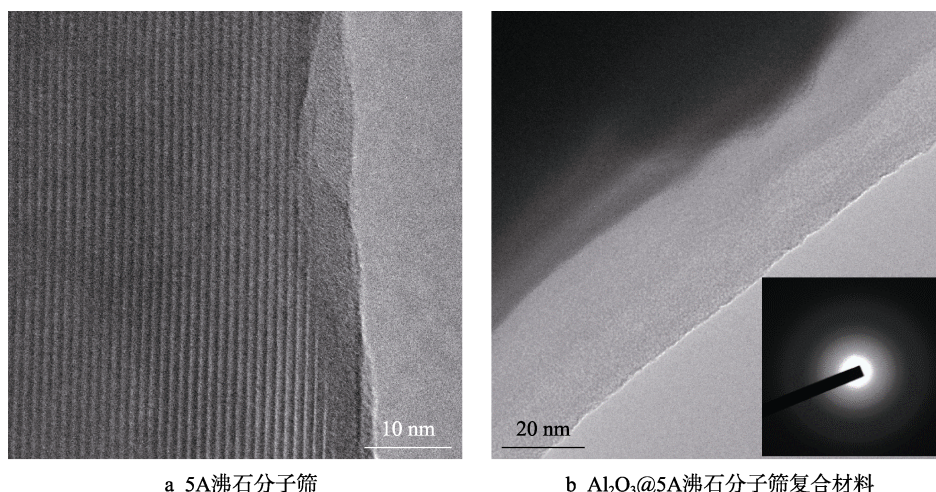


图 3 5A 沸石分子筛和 Al_2O_3 @5A 沸石分子筛复合材料的高分辨 TEM 照片
Fig.3 High resolution TEM images of 5A (a) and Al_2O_3 @5A composite (b)

2.1.3 XRD 分析

图 4 为 5A 沸石分子筛和 Al_2O_3 @5A 沸石分子筛复合材料的 XRD 谱图。比较两条谱图可以看出, 两种样品的 XRD 谱图基本一致, 均为分子筛骨架中 Al_2O_3 和 SiO_2 晶体的特征峰, 这说明沉积 Al_2O_3 薄膜后, 5A 沸石分子筛仍保持了良好的结晶性^[24]。此外, 在 XRD 谱图中没有出现非晶态 Al_2O_3 的馒头峰, 这可能是由于该膜层较薄 (30 nm)。

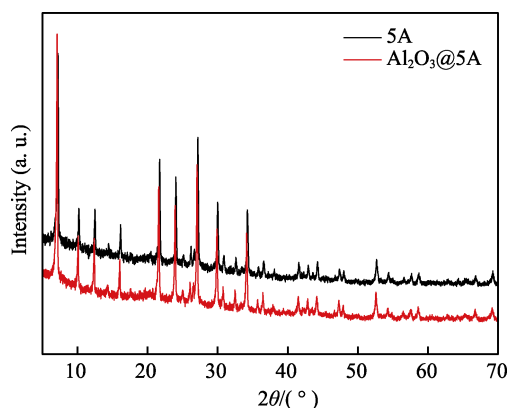


图 4 5A 沸石分子筛和 Al_2O_3 @5A 沸石分子筛复合材料的 XRD 谱图
Fig.4 XRD patterns of 5A and Al_2O_3 @5A composite

2.1.4 AFM 分析

沉积温度和循环周期是影响 ALD 沉积薄膜形成的关键因素。当沉积温度较低时, 反应前驱体分子的热运动能力较差, 扩散能力不强, 反应活性较低, 这导致薄膜呈岛状生长, 岛与岛之间存有较大空隙, 因此薄膜表面的粗糙度较大^[20]。随着沉积温度的升高, 沉积原子的热运动加剧, 薄膜按照 Stranski-Krastanov 模式生长, 此时, 既有沉积原子层数的增加, 又有岛和岛之间的合并, 出现了晶粒在水平和垂直方向上的生长, 这导致岛间空隙的消失和柱状结构的出现, 容

易形成平整致密的薄膜, 其表面粗糙度下降^[21]。

随着循环周期的增加, 薄膜的生长加剧。调控合适的循环周期可得到表面平整致密的薄膜, 薄膜由小晶粒构成, 且杂质较少。继续增加循环周期, 小晶粒逐渐长大, 杂质逐渐增多, 此时薄膜的粗糙度也变大。

本实验选用 AFM 对所得 Al_2O_3 薄膜的形貌和方均根粗糙度 (Root mean square, RMS) 进行分析, 结果如图 5 所示。由图 5 可以看出, Al_2O_3 薄膜表面呈现均匀致密的粒 (岛) 状结构, 其中少量的较亮部分为生长不均匀之处, 该表面的 RMS 为 0.433 nm, 大于基底硅片的 RMS (0.134 nm)。

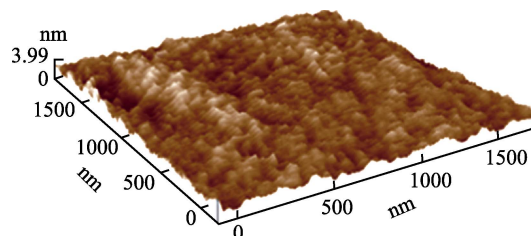


图 5 硅基底表面沉积的 Al_2O_3 薄膜的 AFM 三维高度图
Fig.5 AFM image of Al_2O_3 film on a silicon substrate

2.1.5 接触角测试

图 6 为 ALD 沉积 Al_2O_3 薄膜的空气中水接触角测试结果, 其接触角为 110° , 说明该 Al_2O_3 薄膜具有优异的疏水性能。这主要得益于其独特的岛状结构

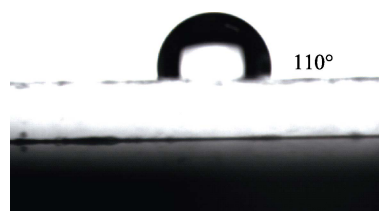


图 6 硅基底表面沉积的 Al_2O_3 薄膜的空气中水接触角
Fig.6 Water contact angle in air of Al_2O_3 film on a silicon substrate

(图 5), 使得水滴不容易接触岛状结构的底部间隙, 达到了较好的疏水效果。

为进一步探究材料的疏水性, 对 5A 沸石分子筛和 $\text{Al}_2\text{O}_3@5\text{A}$ 沸石分子筛复合材料进行了动态接触角测试, 结果如图 7 所示。对比两种样品的测试结果,

发现水滴一旦滴落在 5A 沸石球表面会立刻铺展开, 而当水滴滴落在 $\text{Al}_2\text{O}_3@5\text{A}$ 球表面后会先形成一定疏水角的半球, 然后随着吸附的进行, 半球逐渐变小直至消失, 这说明 $\text{Al}_2\text{O}_3@5\text{A}$ 沸石分子筛复合材料具有较强的疏水性。

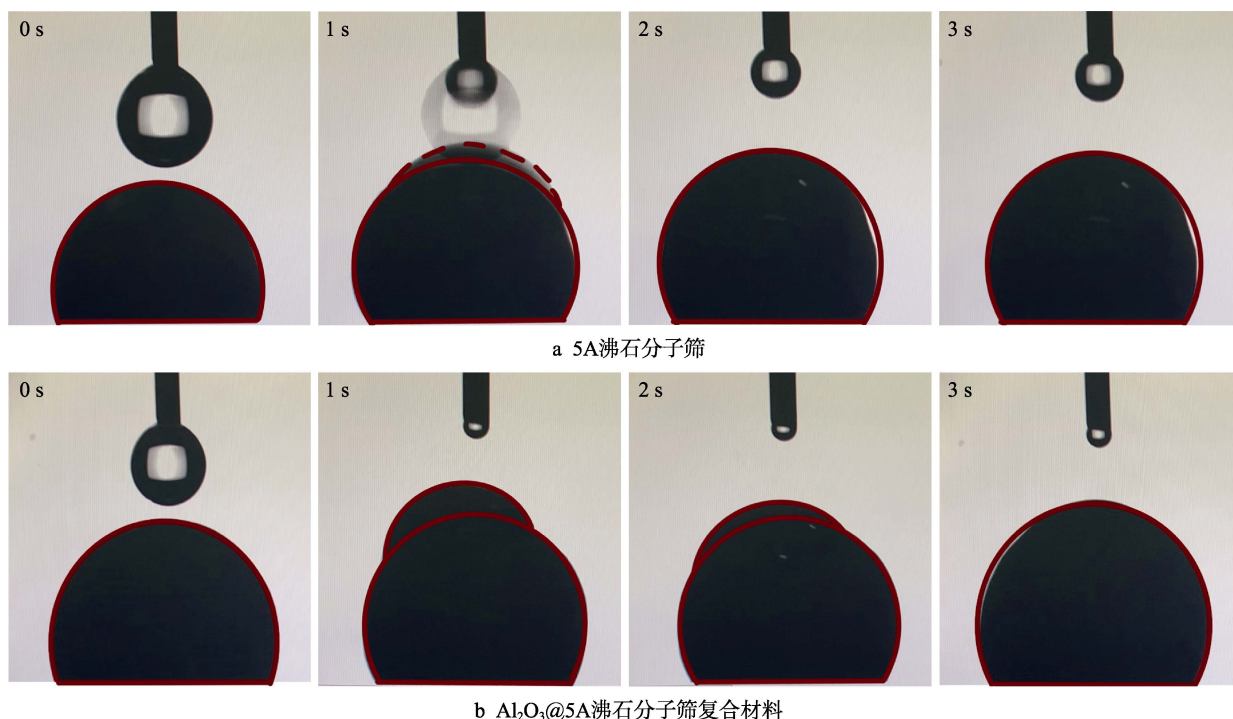


图 7 5A 沸石分子筛和 $\text{Al}_2\text{O}_3@5\text{A}$ 沸石分子筛复合材料的动态水接触角测试图

Fig.7 Water absorption images of 5A and $\text{Al}_2\text{O}_3@5\text{A}$ composite in 3 seconds: (a) for 5A at 0 s, 1 s, 2 s and 3 s, (b) for $\text{Al}_2\text{O}_3@5\text{A}$ composite at 0 s, 1 s, 2 s and 3 s

2.1.6 氮气吸附脱附测试

为探究 ALD 沉积的 Al_2O_3 薄膜对 5A 沸石分子筛表面和孔结构的影响, 对比了 5A 沸石分子筛和 $\text{Al}_2\text{O}_3@5\text{A}$ 沸石分子筛复合材料的氮气吸脱附等温线, 如图 8 所示。由图 8a 和 8b 可知, 两种材料对 N_2 的吸脱附行为几乎一致, 其吸附等温线均属于 I

型, 呈现出典型的微孔材料的吸附特性。此外, 在中压和高压区, 分别出现了吸附量快速增大和吸附滞后现象, 这是沸石中的介孔和沸石球体间较大的堆积孔产生的毛细管凝聚现象所致。图 8a 和 8b 中插图分别为 5A 沸石分子筛和 $\text{Al}_2\text{O}_3@5\text{A}$ 沸石分子筛复合材料的 HK 孔径分布图, 比较可知两种材料的孔结构相似,

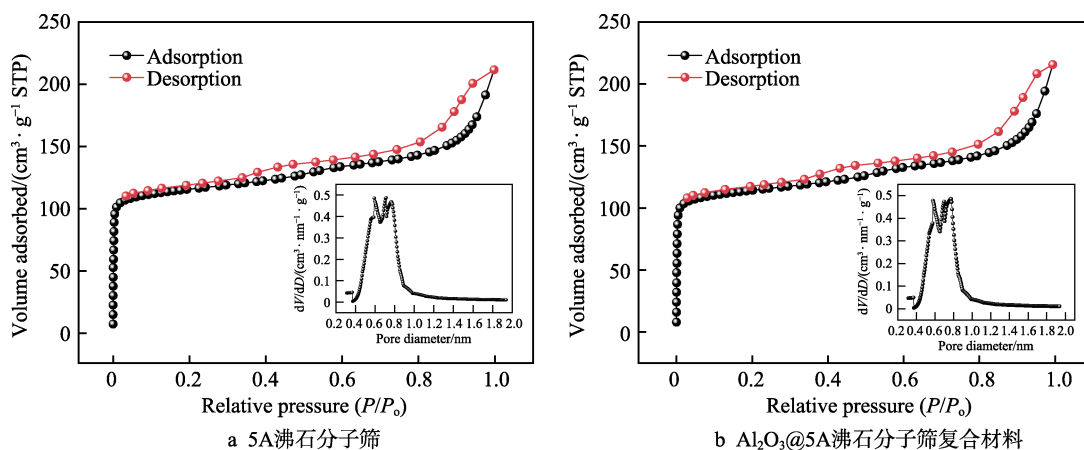


图 8 5A 沸石分子筛与 $\text{Al}_2\text{O}_3@5\text{A}$ 沸石分子筛复合材料的氮气吸附脱附等温线 (插图是孔径分布图)

Fig.8 N_2 adsorption/desorption curves of 5A (a) and $\text{Al}_2\text{O}_3@5\text{A}$ composite (b) (inset is pore diameter)

其平均孔径约为 0.7 nm。此外,两种材料的比表面积大小相近,分别为 $324.31 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $319.35 \text{ m}^2/\text{g}$ 。上述分析数据说明,ALD 技术制备的 Al_2O_3 薄膜既没有阻塞沸石分子筛的孔道,也没有沉积于孔道内表面,它只是均匀包覆在 5A 沸石分子筛的外表面。

2.2 $\text{Al}_2\text{O}_3@5\text{A}$ 沸石分子筛复合材料的性能

2.2.1 机械性能

控制沉积温度为 150°C ,循环周期分别为 100、300 和 500,在 5A 沸石分子筛表面沉积了膜厚约为

10、30、50 nm 的 Al_2O_3 薄膜,对所得复合材料进行了机械振动测试,观察球体断裂和粉尘颗粒物掉落的情况,结果如图 9 所示。由图 9 可见,膜厚为 10 nm 时, $\text{Al}_2\text{O}_3@5\text{A}$ 沸石分子筛复合材料的掉粉变少,而膜厚为 30 nm 和 50 nm 时,复合材料均无掉粉现象。这说明适当的 Al_2O_3 薄膜能够均匀牢固地包覆在分子筛球体表面,有效阻止了基体材料的断裂和表面粉尘颗粒物的掉落,从而改善了 5A 沸石分子筛的机械强度和使用稳定性。

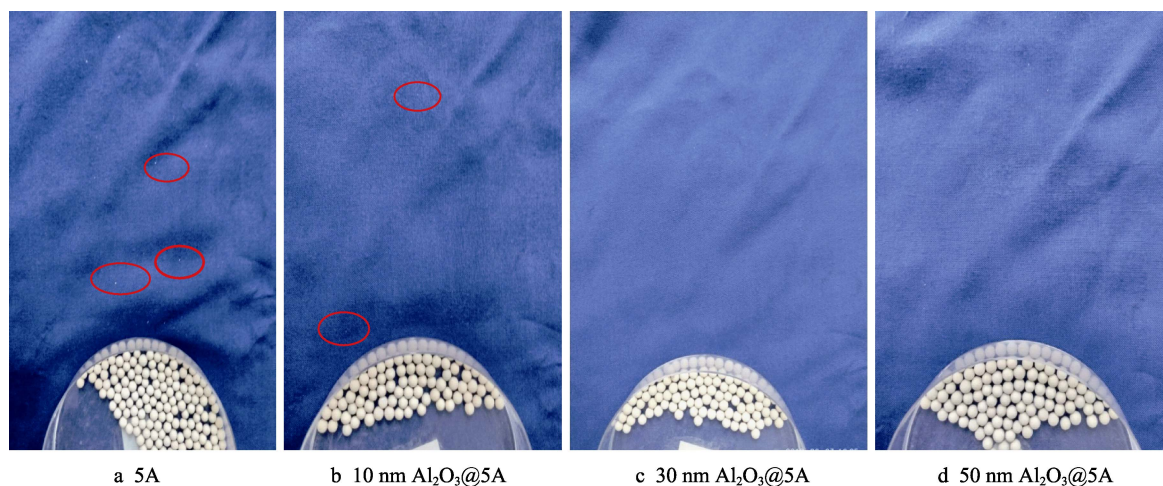


图 9 机械振动后 5A 沸石分子筛和具有不同膜厚的 $\text{Al}_2\text{O}_3@5\text{A}$ 沸石分子筛复合材料的照片

Fig.9 5A and $\text{Al}_2\text{O}_3@5\text{A}$ composite with different coatings after mechanical vibration test

2.2.2 不同脱气预处理时对空气中水分的吸附

沸石分子筛极易吸附环境中的水分,这些吸附的水分子主要占据分子筛的孔道和表面,从而大大降低了对目标吸附质的吸附能力。本实验首先考察了 5A 沸石分子筛和 $\text{Al}_2\text{O}_3@5\text{A}$ 沸石分子筛复合材料暴露在空气中吸附水分子的情况,发现经过 20 h 的放置,两种材料均达到了吸附平衡。其中,5A 沸石分子筛的饱和吸附量约为 175 mg/g , $\text{Al}_2\text{O}_3@5\text{A}$ 沸石分子筛复合材料的饱和吸附量约为 166 mg/g 。因此,对沸石分子筛材料进行脱气处理十分重要。本实验分别采用加热脱气、常温真空脱气和加热真空脱气法,以去除分子筛材料吸附的水分。

为研究加热脱气对空气中水分吸附性能的影响,取适量 $\text{Al}_2\text{O}_3@5\text{A}$ 沸石分子筛复合材料置于管式炉内于 200°C 加热 2 h,冷却后置于室内大气环境中,每隔 30 min 称取样品的质量,计算其吸附量,结果如图 10 所示。随着放置时间的延长,吸附量增加,放置 180 min 后,吸附量为 39.8 mg/g ,大于未处理 $\text{Al}_2\text{O}_3@5\text{A}$ 沸石分子筛复合材料的吸附量(32.6 mg/g)。

由于加热脱气处理能够破坏分子筛的骨架结构,因此本实验探究了常温真空脱气处理对 $\text{Al}_2\text{O}_3@5\text{A}$ 沸石分子筛复合材料吸附性能的影响。将适量 $\text{Al}_2\text{O}_3@5\text{A}$

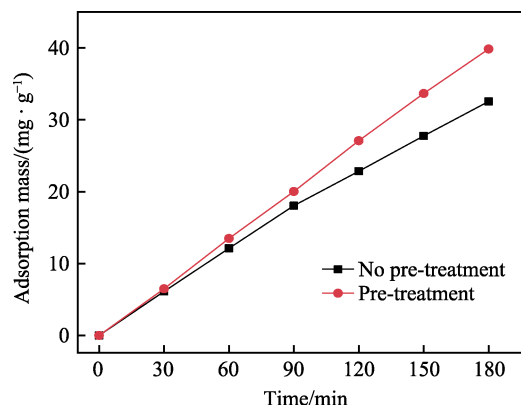


图 10 加热脱气处理前后 $\text{Al}_2\text{O}_3@5\text{A}$ 沸石分子筛复合材料对空气中水分的吸附

Fig.10 The absorption of the air by 5A and $\text{Al}_2\text{O}_3@5\text{A}$ after heating

沸石分子筛复合材料置于管式炉内常温真空脱气 180 min,继而进行对空气中水分的吸附实验,其结果如图 11 所示。常温真空脱气处理后, $\text{Al}_2\text{O}_3@5\text{A}$ 沸石分子筛复合材料的吸附量随着吸附时间的延长而增大,其中,180 min 时吸附量可达 38.7 mg/g ,略小于加热脱气处理后(200°C)材料的吸附量(39.8 mg/g)。这说明常温真空脱气的效率较加热脱

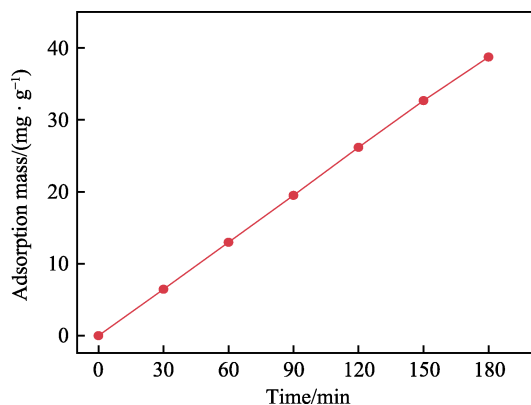


图11 常温真空脱气处理后 $\text{Al}_2\text{O}_3@5\text{A}$ 沸石分子筛复合材料对空气中水分的吸附

Fig.11 The absorption of the air by $\text{Al}_2\text{O}_3@5\text{A}$ after vacuum degassing

气的效率略低。

此外,本实验结合了加热脱气和真空脱气处理,即加热真空脱气处理,将适量 $\text{Al}_2\text{O}_3@5\text{A}$ 沸石分子筛复合材料置于管式炉内于 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 真空脱气 180 min,继而进行对空气中水分的吸附实验,其结果如图 12 所示。样品的吸附量随吸附时间的延长而增大,吸附 180 min 后,吸附量约为 61.5 mg/g ,明显大于上述加热脱气和常温真空脱气后材料的吸附量。

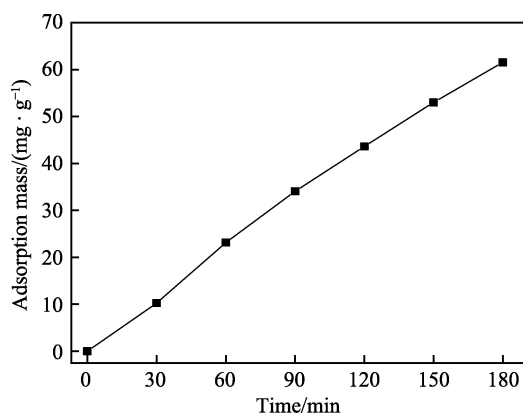


图12 加热真空脱气后 $\text{Al}_2\text{O}_3@5\text{A}$ 沸石分子筛复合材料对空气中水分的吸附

Fig.12 The absorption of the air by $\text{Al}_2\text{O}_3@5\text{A}$ after heating vacuum degassing

对比以上三种脱气处理方法,说明常温真空脱气处理容易去除材料表面吸附的水分子,而不是孔道内吸附的水分子,因此该方法处理后的样品的吸附量最低。加热脱气($200\text{ }^\circ\text{C}$)能够使得样品表面和孔道内吸附的水分子都发生脱附,但由于样品在加热脱气过程中仍处于潮湿的环境,导致再次发生对水分子的吸附,因此加热脱气和真空脱气处理的效率相近。而加热真空脱气处理,结合了两种脱气处理的优点,并产生了协同效应,导致 $\text{Al}_2\text{O}_3@5\text{A}$ 分子筛复合材料表面和孔道吸附的水分子得到及时有效的脱附,其脱气效果优异。因此,本实验后续将采用加热真空脱气预处

理方法。

此外,对比 5A 沸石分子筛,研究发现加热真空脱气后,吸附 180 min 时,对空气中水分的吸附量可达 108.1 mg/g ,约是 $\text{Al}_2\text{O}_3@5\text{A}$ 沸石分子筛复合材料吸附量的 1.7 倍。研究表明,ALD 制备的 Al_2O_3 薄膜具有优异的疏水性^[25],因此 $\text{Al}_2\text{O}_3@5\text{A}$ 沸石分子筛复合材料表面对水分子的吸附能力较差。这也可以解释常温真空脱气处理前后, $\text{Al}_2\text{O}_3@5\text{A}$ 沸石分子筛复合材料的吸附量差异并不大。疏水的 Al_2O_3 薄膜不但改变了沸石分子筛表面的吸附能力,而且阻拦了水分子进入孔道,从而提高其存储稳定性。

2.2.3 对 703 硅橡胶热解产物 (VOCs) 的吸附

吸附性能测试前,首先对 $\text{Al}_2\text{O}_3@5\text{A}$ 沸石分子筛复合材料进行了加热真空脱气预处理($100\text{ }^\circ\text{C}$, 180 min)。图 13 为 $\text{Al}_2\text{O}_3@5\text{A}$ 沸石分子筛复合材料对 703 硅橡胶热分解产物的吸附性能曲线。数据表明,吸附量随吸附时间的增加而增加,且加热真空脱气处理后材料的吸附量比无脱气处理的材料有所提高,吸附 180 min 时,吸附量由 13.0 mg/g 增至 17.7 mg/g 。而在加热真空脱气处理后,5A 沸石分子筛的吸附量为 20.6 mg/g 。5A 沸石分子筛和 $\text{Al}_2\text{O}_3@5\text{A}$ 沸石分子筛复合材料对水分子和 VOCs 的吸附能力明显不同,说明对这两类吸附质的吸附机制不同。

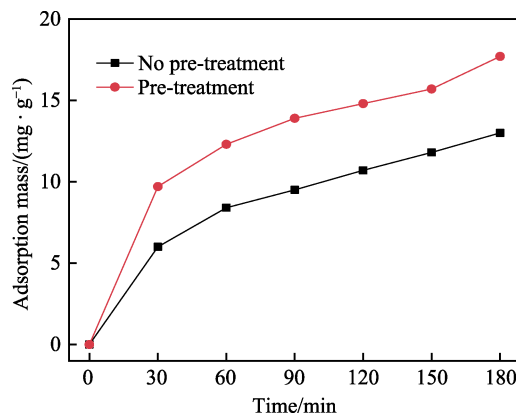


图13 真空加热脱气处理前后 $\text{Al}_2\text{O}_3@5\text{A}$ 复合材料分子筛对污染分子的吸附

Fig.13 The absorption of the VOCs by $\text{Al}_2\text{O}_3@5\text{A}$ after heating vacuum degassing

综上所述,5A 沸石分子筛对水分子表现出强吸附能力,而 $\text{Al}_2\text{O}_3@5\text{A}$ 沸石分子筛复合材料对水分子的吸附能力则明显下降;此外,两种材料对同种 VOCs 的吸附能力则相差不多。这说明,疏水性 Al_2O_3 表面膜层可改善 5A 沸石分子筛的存储稳定性和选择性吸附能力。 $\text{Al}_2\text{O}_3@5\text{A}$ 沸石分子筛复合材料吸附 703 硅橡胶热分解污染物后,表面呈现明显的颜色变化,如图 14 所示。

图 15 为 $\text{Al}_2\text{O}_3@5\text{A}$ 沸石分子筛复合材料吸附 VOCs 后的 XPS 图谱。与 $\text{Al}_2\text{O}_3@5\text{A}$ 沸石分子筛复合

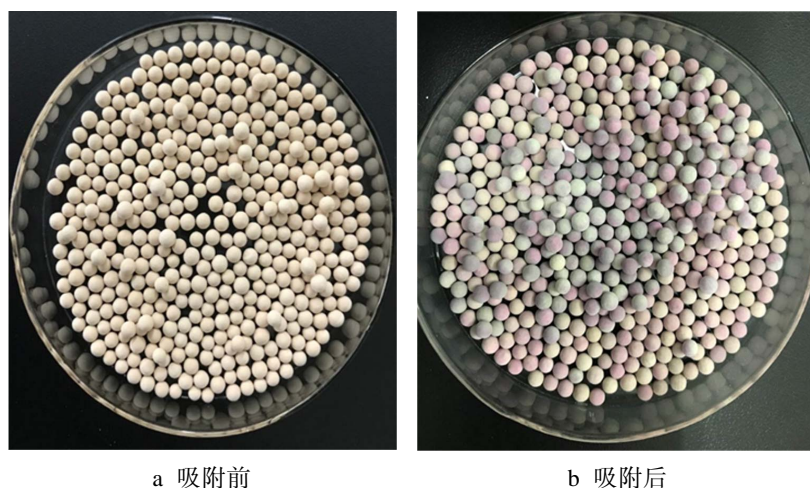


图 14 $\text{Al}_2\text{O}_3@5\text{A}$ 沸石分子筛复合材料吸附 VOCs 前后 (左右) 的照片
Fig.14 Before (a) and after (b) the absorption of the VOCs by $\text{Al}_2\text{O}_3@5\text{A}$ composite

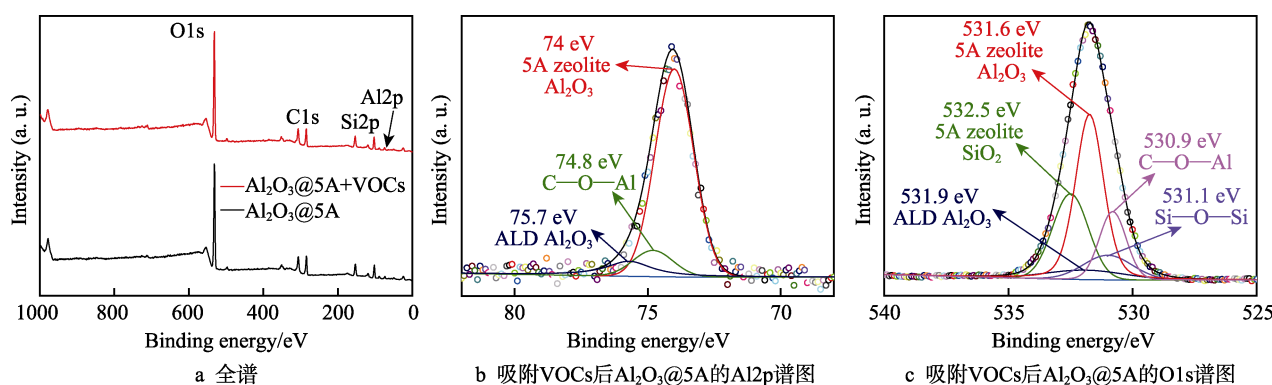


图 15 $\text{Al}_2\text{O}_3@5\text{A}$ 沸石分子筛复合材料及其吸附 VOCs 后的 XPS 图谱
Fig.15 XPS analysis of $\text{Al}_2\text{O}_3@5\text{A}$ composite with VOCs: (a) full spectrum, (b) Al_{2p} spectrum of $\text{Al}_2\text{O}_3@5\text{A}$ adsorbed VOCs, (c) O_{1s} spectrum of $\text{Al}_2\text{O}_3@5\text{A}$ adsorbed VOCs

材料的 XPS 图谱相比 (图 2), 吸附 VOCs 后, 在 Al_{2p} 图谱中 74.8 eV 处出现了 C—O—Al 峰 (图 15b), 在 O_{1s} 图谱中 530.9 eV 处出现了 C—O—Al 峰 (图 15c), 说明 VOCs 与表面 Al_2O_3 薄膜中的 Al 发生了化学吸附。此外, 在 O_{1s} 图谱中 531.1 eV 处出现了 Si—O—Si 峰, 这来源于硅橡胶的挥发污染物中的硅氧烷, 由此印证了 $\text{Al}_2\text{O}_3@5\text{A}$ 成功吸附了 VOCs。

3 结论

1) Al_2O_3 薄膜均匀牢固地包覆在 5A 沸石分子筛表面, 有效解决了分子筛易断裂和掉粉问题, 避免在使用过程中产生二次颗粒污染, 提高了分子筛的机械性能和使用稳定性。

2) Al_2O_3 薄膜赋予 5A 沸石分子筛表面适宜的形貌和粗糙度, 提高了分子筛的疏水性, 降低其对环境中的水分的吸附, 提高了分子筛的存储稳定性。

3) 加热真空脱气预处理比加热和常温真空脱气处理更有利于提高分子筛吸附材料的吸附性能。

4) 非晶 Al_2O_3 薄膜不同于分子筛骨架中的 Al_2O_3

晶体, 其活性高, 有利于与 VOCs 发生化学吸附。

5) ALD 技术在分子筛表面成功负载了金属氧化物功能薄膜, 改善了材料的机械强度和吸附性能。

参考文献:

- [1] WANG X, ZHAO X, WANG M, et al. The effects of atomic oxygen on polyimide resin matrix composite containing nano-silicon dioxide[J]. Nuclear instruments and methods in physics research section B, 2006, 243(2): 320-324.
- [2] ZHAO X, SHEN Z, XING Y, et al. Effect of molecular contamination on spacecraft[J]. Acta aeronautica et astronautica sinica, 2009, 30(1): 159-164.
- [3] SUN W, YANG Z, ZUO S, et al. Review of foreign practice on external contamination control for space station[J]. Spacecraft environment engineering, 2014, 31(1): 107-113.
- [4] YUAN X, LI N, WEI Q, et al. Progress of porous materials based on ceramics for spacecraft contamination control[J]. Space electronic technology, 2015, 4: 84-91.

- [5] ABRAHAM N S, JALLICE D E. Using NASA's molecular adsorber coating technology during thermal vacuum testing to protect critical laser flight optics on the ATLAS instrument[C]//National aeronautics and space administration. San Diego: SPIE, 2018: 1-44.
- [6] STRAKA S, PETERS W, HASEGAWA M, et al. Development of molecular adsorber coatings[C]//Optical system contamination: Effects, measurements, and control 2010. San Diego: SPIE, 2010: 77940C.
- [7] DELPHINE F, ALEXANDRA J, MICHEL S, et al. Zeolite adsorbers for molecular contamination control in spacecraft[C]//Optical system contamination: Effects, measurements, and control 2010. San Diego: SPIE, 2010: 77940B.
- [8] THOMSON S, CHEN P, TRIOLO J, et al. The use of molecular adsorbers for spacecraft contamination control[J]. AIP conference proceedings, 1996, 361: 815-823.
- [9] ABRAHAM N S, HASEGAWA M M, STRAKA S A. Development and testing of molecular adsorber coatings [C]//Optical system contamination: Effects, measurements, and control. San Diego: SPIE, 2012: 849203.
- [10] HU H, FENG A, HAN Y, et al. Development and evaluation of TC-5A and TC-13X molecular sieve in manned spacecraft[J]. Space medicine & medical engineering, 2013, 26(3): 185-189.
- [11] YUAN X, YI Z, LI N, et al. The application research of molecular adsorber in spacecraft pollution control[J]. Spacecraft environment engineering, 2012, 29(6): 625-628.
- [12] OVIROH P O, AKBARZADEH R, PAN D Q, et al. New development of atomic layer deposition: Processes, methods and applications[J]. Science and technology of advanced materials, 2019, 20(1): 465-496.
- [13] MALLICK B C, HSIEH C T, YIN K M, et al. Review-on atomic layer deposition: current progress and future challenges[J]. ECS journal of solid state science and technology, 2019, 8(4): 55-78.
- [14] ZHANG H B, MARSHALL C L. Atomic layer deposition: Catalytic preparation and modification technique for the next generation[J]. Chinese journal of catalysis, 2019, 40(9): 1311-1323.
- [15] WEBER M, JULBE A, AYRAL A, et al. Atomic layer deposition for membranes: Basics, challenges, and opportunities[J]. Chemistry of materials, 2018, 30: 7368-7390.
- [16] LEE K, SONG D, LEE J, et al. Evaluating effectiveness of dust by-product treatment with scrubbers to mitigate explosion risk in ZrO_2 atomic layer deposition process[J]. Journal of hazardous materials, 2020, 400: 123284.
- [17] CHOPRA N, VOS J, VERHEIJEN A, et al. Atomic layer deposition of ruthenium using an ABC-type process: Role of oxygen exposure during nucleation[J]. Journal of vacuum science & technology A, 2020, 38: 062402.
- [18] RODRIGUEZ J, ZAZPE R, CHARVOT J, et al. Molybdenum diselenide thin films grown by atomic layer deposition: An XPS analysis[J]. Surface science spectra, 2020, 27: 024006.
- [19] SCHILIRO E, NIGRO R L, PANASCI S, et al. Aluminum oxide nucleation in the early stages of atomic layer deposition on epitaxial graphene[J]. Carbon, 2020, 169: 172-181.
- [20] 何俊鹏, 章岳光, 沈伟东, 等. 原子层沉积制备 Al_2O_3 薄膜的光学性能研究[J]. 光学学报, 2010, 30: 277-282.
- HE Jun-peng, ZHANG Yue-guang, SHEN Wei-dong, et al. Optical properties of Al_2O_3 thin film fabricated by atomic layer deposition[J]. Acta optica sinica, 2010, 30: 277-282.
- [21] LV Y, ZHANG H, LIU R, et al. Composite encapsulation enabled superior comprehensive stability of perovskite solar cells[J]. ACS applied materials & interfaces, 2020, 12: 27277-27285.
- [22] REMY M J, GENET M J, PONCELET G. Investigation of dealuminated mordenites by X-ray photoelectron spectroscopy[J]. Journal of physical chemistry, 1992, 96: 2614-2617.
- [23] BOTAS A M P, LEITAO J P, FALCAO B P. Silicon nanoparticle films infilled with Al_2O_3 using atomic layer deposition for photosensor, light emission, and photovoltaic applications[J]. ACS applied nano materials, 2020, 3: 5033-5044.
- [24] KNOOPS M, FARAZ T, ARTS K. Status and prospects of plasma-assisted atomic layer deposition[J]. Journal of vacuum science & technology A, 2019, 37: 030902.
- [25] BIYIKLI N, HAIDER A. Atomic layer deposition: An enabling technology for the growth of functional nanoscale semiconductors[J]. Semiconductor science and technology, 2017, 32: 093002.