

低温烧成高纯 Al_2O_3 多孔陶瓷膜支撑体的制备

漆 虹, 邢卫红, 范益群

(材料化学工程国家重点实验室, 南京工业大学膜科学技术研究所, 南京 210009)

摘 要: 为了降低高纯 Al_2O_3 ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 质量含量 $\geq 99\%$) 多孔陶瓷膜支撑体烧成温度, 以粒径为 $30\ \mu\text{m}$ 的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为原料, 分别添加 TiO_2 和 $\text{TiO}_2/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 为烧结助剂, 通过干压成型和挤出成型制备片状和管式多孔支撑体。 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-CuO}$ 体系分别在高温下出现的液相低共熔物促进了多孔支撑体的烧结。当氧化铝支撑体中添加 0.5% (摩尔分数, 下同) $\text{TiO}_2+0.5\%\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 后, 在 $1\ 600\ ^\circ\text{C}$ 的烧成即可获得机械性能高、渗透性能好和耐酸碱腐蚀性能优异的管式支撑体。在压力为 $0.1\ \text{MPa}$ 时, 支撑体的水渗透通量为 $12.1\ \text{m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$, 弯曲强度为 $44.5\ \text{MPa}$ 。经过 $80\ ^\circ\text{C}$, 含 10% (质量分数, 下同) HNO_3 的溶液腐蚀 $800\ \text{h}$ 及 $80\ ^\circ\text{C}$, 含 10% NaOH 的溶液 $1\ 200\ \text{h}$ 后, 支撑体的质量损失率分别为 1% 和 0.35%。

关键词: 陶瓷膜; 多孔支撑体; 氧化铝; 氧化钛; 硝酸铜

中图分类号: TQ174, TQ050.4+21 **文献标志码:** A **文章编号:** 0454-5648(2010)02-0283-06

PREPARATION OF HIGH PURITY ALUMINA MACROPOROUS SUPPORT AT LOW SINTERING TEMPERATURE

QI Hong, XING Weihong, FAN Yiqun

(State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, Membrane Science and Technology Research Center, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: In order to reduce the sintering temperature of pure alumina membrane support with $\geq 99\%$ in mass $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, disk and tubular macroporous ceramic supports consisting of alumina, using TiO_2 or $\text{TiO}_2/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ as sintering promoter agents, were prepared by dry-pressing and plastic extrusion respectively. The appearance of the liquid eutectic mixture during the sintering process of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CuO-TiO}_2$ system is helpful to increase the sintering rate of macroporous alumina supports. The support with a composition of 99% Al_2O_3 , 0.5% (in mole, the same below) TiO_2 and 0.5% $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ sintered at $1\ 600\ ^\circ\text{C}$ has high permeability, comparative high mechanical strength as well as excellent corrosion-resistant property. The properties of the support are as follows: its pure water flux at $0.1\ \text{MPa}$ and the three-point bending strength are $12.1\ \text{m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ and $44.5\ \text{MPa}$, respectively. When immersed in 10% (mass fraction, the same below) HNO_3 ($80\ ^\circ\text{C}$ for $800\ \text{h}$) or 10% NaOH ($80\ ^\circ\text{C}$ for $1\ 200\ \text{h}$), the mass losses of the support are 1.0% and 0.35%, respectively, which indicates it has an excellent corrosion-resistant properties towards hot HNO_3 and NaOH .

Key words: ceramic membranes; macroporous support; alumina; titania; copper nitrate

自从 20 世纪 80 年代多孔陶瓷微滤和超滤膜首先在法国工业化应用以来, 其所具有的耐高温、耐酸碱以及强度高优异性能逐渐被工业界接受并已在化工、食品和水处理等液体分离领域得到了广泛应用。^[1] 但是与有机膜相比, 多孔陶瓷膜的高成本和面积体积比小等缺点限制了其更广泛的应用。造成陶瓷膜高成本的主要原因之一是支撑体的高成

本。多孔陶瓷膜是一种具有梯度孔结构的多孔陶瓷材料, 通常是孔径和厚度均逐渐减小的支撑体、过渡层和起分离作用的顶层膜组成。作为支撑体, 除了为顶层膜提供必要的机械强度外, 还必须具有优异的渗透性能和耐酸碱腐蚀性能。因此, 目前商品化的陶瓷膜支撑体多采用平均粒径为 $30\sim 40\ \mu\text{m}$ 的高纯 Al_2O_3 , 在高于 $1\ 700\ ^\circ\text{C}$ 烧成, 以获得强度和渗

收稿日期: 2009-09-11。 修改稿收到日期: 2009-11-05。

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(2009CB623400); 国家自然科学基金青年基金(20906047); 化学工程联合国家重点实验室开放课题(SKLCHE-09A01); 南京市留学回国人员基金资助项目。

第一作者: 漆 虹(1974—), 男, 博士, 副研究员。

Received date: 2009-09-11. Approved date: 2009-11-05.

First author: QI Hong (1974—), male, Ph.D., associate professor.

E-mail: hqinjut@yahoo.com.cn

透性能相统一的支撑体。而支撑体过高的烧成温度是造成目前陶瓷膜高成本的主要原因之一。^[2] 为了降低支撑体的烧成温度,通常采用 2 种方法制备陶瓷膜载体:一是采用廉价原料,如堇青石、^[3] 莫来石^[4]和黏土^[5-6]等;二是对粒径为 20~30 μm 的 Al_2O_3 进行改性,通过提高其烧结活性来制备支撑体。^[7-8] 采用上述方法,制备支撑体都必须考虑其强度、渗透性能和耐酸碱腐蚀性能的统一。因此,在保持渗透、强度和耐腐蚀性能的基础上,如何降低以平均粒径为 20~30 μm 的高纯 Al_2O_3 (Al_2O_3 含量>99%) 为原料制备的支撑体的烧成温度是非常有意义的研究课题。

目前降低致密 Al_2O_3 陶瓷烧结温度的主要方法是采用具有纳米尺度的 Al_2O_3 原料;^[9] 添加能够与 Al_2O_3 形成固溶体的物质(如 TiO_2 等)和添加能够与 Al_2O_3 形成液相的物质(如高岭土和石英等)。由于液相烧结机理可以显著降低 Al_2O_3 的烧结温度,且液相含量越高, Al_2O_3 烧结的致密化速率也越快,^[10] 这使利用添加剂在高温下形成液相促进氧化铝烧结的方法得到重视,其中,采用少量 $\text{Cu}_2\text{O}-\text{TiO}_2$ 复相添加剂得到了广泛的研究。Cutler 等^[11]考察了含 1%~5%(质量分数,下同) $\text{Cu}_2\text{O}-\text{TiO}_2$ 复相添加剂对降低 Al_2O_3 烧结温度的影响,认为高温下形成 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cu}_2\text{O}-\text{TiO}_2$ 液相低共熔物促进了 Al_2O_3 烧结,其烧结温度为 1300~1400 $^\circ\text{C}$ 。Cannon^[12]在此基础上,采用 2%(摩尔分数) $\text{CuO}+2%$ (摩尔分数) TiO_2 在 1200 $^\circ\text{C}$ 下得到了相对密度为 99%的 Al_2O_3 。刘于昌等^[13]详细分析了含(0.5%~5%) $\text{CuO}-\text{TiO}_2$ 复相添加剂对平均粒径为 0.998 μm 的 Al_2O_3 的烧结过程的影响,认为液相烧结是 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CuO}-\text{TiO}_2$ 体系致密化的主要机理。Zhang 等^[14]采用 $\text{CuO}-\text{TiO}_2$ 烧结助剂(含量为 3.5%~11.5%)在 1360 $^\circ\text{C}$ 得到了相对密度 93%~98%的 Al_2O_3 ,并认为形成的液相 $\text{Ti}_4\text{Cu}_2\text{O}$ 促进了 Al_2O_3 烧结。Lu 等^[15]也通过实验证实了 $\text{CuO}-\text{TiO}_2$ 在 919 $^\circ\text{C}$ 可以形成低共熔物。但是,上述采用 $\text{CuO}-\text{TiO}_2$ 复相添加剂降低 Al_2O_3 烧结温度的研究都是针对亚微米 Al_2O_3 ,对于平均粒径为 30 μm 的 Al_2O_3 ,添加 $\text{CuO}-\text{TiO}_2$ 复相烧结助剂对其烧成温度的降低程度及致密化机理如何,对支撑体的性能,特别是渗透性能、强度性能和耐腐蚀性能的影响怎样,是制备低温烧成高纯氧化铝支撑体的关键问题。而目前文献中尚未见相关报道。因此,以平均粒径为 30 μm 的 Al_2O_3 为原料,分别采用添加单组分 TiO_2 和 $\text{CuO}-\text{TiO}_2$ 作为烧结助剂,研究了烧结助剂降低

高纯 Al_2O_3 支撑体烧成温度的可能性,并考察其对支撑体性能的影响,为低温烧成高纯 Al_2O_3 支撑体的工业化制备提供基础。

1 实 验

1.1 多孔支撑体制备

以平均粒径为 30 μm 的 $\alpha-\text{Al}_2\text{O}_3$ 为原料, TiO_2 和 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 为烧结助剂,按照表 1 所示的粉体组成准确称量后,与直径为 3~4 mm 的高铝瓷球按照料球质量比为 1:1.5 加入 500 mL 硬质聚乙烯(polyethylene, PE)瓶中。将 PE 瓶置于咸阳宏通通用机械有限公司产 QMM/B 型球磨机上混合 24 h。混合好的粉体过 60 目(筛孔尺寸为 0.300 mm)筛后,转移至高铝研钵中。将聚乙烯醇(polyvinyl alcohol, PVA)和甘油按一定比例均匀地加入上述 3 种粉料中,充分研磨。每次称取研磨后的粉料 5 g,用天津市科器高新技术公司产 769YP-24B 型粉末压片机,在 8 MPa 保压 1 min 干压成型直径为 30 mm 的片状支撑体。挤出成型是在上述粉体中加入 PVA 和甘油制备塑性泥料,经过真空练熟后,通过真空挤出机挤出成型,得到外径 12 mm,内径 8 mm 的管式支撑体湿坯。上述片状和管式支撑体湿坯经过干燥后,在高温电炉中烧成。

表 1 支撑体的原料组成

Table 1 Compositions of raw materials of supports

Support	Composition in mole/%		
	$\alpha-\text{Al}_2\text{O}_3$	TiO_2	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$
S1	100.0		
S2	99.5	0.5	
S3	99.0	0.5	0.5

1.2 多孔支撑体表征

采用德国 Netzsch 公司产 STA 409 PC Luxx 型差示扫描量热仪(differential scanning calorimeter, DSC),在氧气气氛下,以 20 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率对支撑体的烧成过程进行分析。采用德国 Bruker 公司产 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)仪分析片状支撑体的晶型。用 LEO 公司产 1530VP 型场发射扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)观察片状支撑体断面的微观形貌。支撑体的体积密度和孔隙率采用 Archimedes 法测定。支撑体的平均孔径采用泡压法^[16]测定。由于多孔支撑体在应用过程中主要是管式构型,因此,采用管式支撑体表征其渗透性、强度和耐酸碱腐蚀性

能。采用自制的管式支撑体水通量测定装置测定支撑体的渗透性能。采用无锡建筑材料仪器机械厂产 DKZ-5000 型抗折试验机, 按照 GB 1965-80 多孔陶瓷抗弯强度测试标准, 采用三点法测定支撑体的弯曲强度。将管式支撑体分别放入 $80\text{ }^\circ\text{C}$, 10% (质量分数, 下同) 的 HNO_3 溶液和 $80\text{ }^\circ\text{C}$, 10% 的 NaOH 溶液中, 通过支撑体的质量随腐蚀时间的变化表征支撑体的耐酸碱腐蚀性能。

2 结果与讨论

2.1 多孔支撑体烧成的烧结性能

图 1 为支撑体 S1~S3 在不同烧成温度下保温 3 h 后的密度。从图 1 可以看出: 随着烧成温度的提高, 3 种支撑体的密度均增大。采用平均粒径为 $30\text{ }\mu\text{m}$ 的 Al_2O_3 制备的支撑体(S1), 即使烧成温度达到 $1700\text{ }^\circ\text{C}$, 支撑体的密度仅为 2.57 g/cm^3 (相对密度 65%)。当添加少量 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 和 TiO_2 后, 支撑体 S3 的烧结速率明显加快, 在 $1500\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结后的密度就达 2.56 g/cm^3 , 大大降低了高铝支撑体的烧成温度 (约 $200\text{ }^\circ\text{C}$)。对于只添加 TiO_2 的支撑体 S2, 密度要达到约 2.55 g/cm^3 , 其烧成温度将为 $1600\sim 1650\text{ }^\circ\text{C}$ 。这表明, 通过添加少量烧结促进剂, 可以使高纯 Al_2O_3 多孔支撑体的烧成温度显著降低。

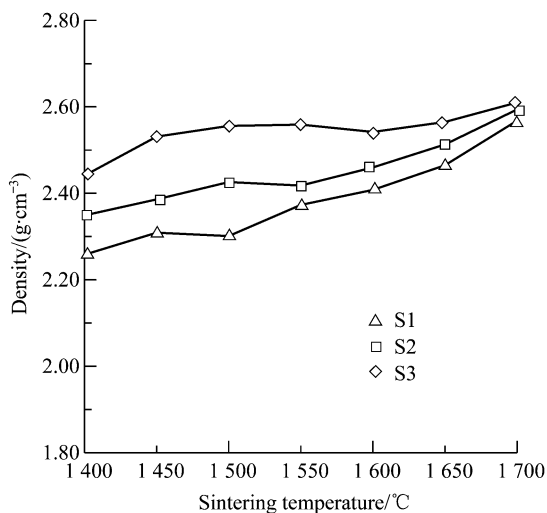


图 1 支撑体 S1~S3 的烧结曲线
Fig.1 Sintering curves of supports S1-S3

2.2 多孔支撑体在烧成过程中的热效应

图 2 为支撑体 S1~S3 的 DSC 曲线。从图 2 可以看出: 在 $200\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$ 之间, 3 种支撑体中均存在放热峰, 这是由于添加的有机物分解造成的。当温度高于 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 后, 支撑体 S1~S3 的差热曲线差别较

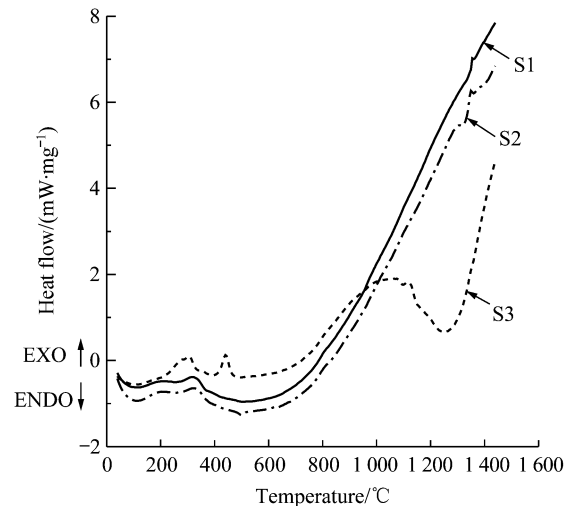


图 2 支撑体 S1~S3 的 DSC 曲线
Fig.2 Differential scanning calorimeter (DSC) curves of green supports S1-S3

大。在升温过程中支撑体 S1 的 DSC 曲线非常平滑, 说明支撑体 S1 在烧成过程中自身没有热效应。对于添加 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 和 TiO_2 的支撑体 S3 的差热曲线有 1 个明显的吸热峰。该吸热峰大约从 $1050\sim 1100\text{ }^\circ\text{C}$ 开始, 在 $1320\text{ }^\circ\text{C}$ 附近加速, 到 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 左右结束。而支撑体 S2 (仅添加 TiO_2) 的 DSC 曲线仅在 $1300\sim 1350\text{ }^\circ\text{C}$ 之间有 1 个较小的吸热峰。根据 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 的相图,^[17] Al_2O_3 和 TiO_2 在 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 左右可以形成低共熔物 Al_2TiO_5 。而文献[11-15, 18]的研究结果也表明, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CuO-TiO}_2$ 在低于 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 温度下能够形成液相低共熔物。由于支撑体 S2 中添加了 TiO_2 , 在 $1300\sim 1350\text{ }^\circ\text{C}$ 之间形成了 Al_2TiO_5 , 该反应是吸热反应,^[19] 因此支撑体 S2 在此温度范围内存在 1 个吸热峰。当支撑体中同时加入 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 和 TiO_2 后, 由于在高温下支撑体中形成了 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CuO-TiO}_2$ 低共熔物, 因此, 在 $1100\sim 1400\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度范围内出现 1 个较大的吸热峰。由于添加少量的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 和 TiO_2 , 支撑体在较低的温度下 ($1100\sim 1400\text{ }^\circ\text{C}$) 形成了液相低共熔物。一方面, 低共熔物形成的液相可产生较大的毛细管力, 这种毛细管力作用在颗粒上, 导致颗粒滑移, 使颗粒进一步重排, 排除气孔, 提高材料的致密度; 另一方面, 由于 Al_2O_3 在液相中有一定的溶解度, 颗粒间可通过液相完成溶解-淀析过程, 实现快速传质, 加速 Al_2O_3 的致密化。因此, 添加 0.5% (摩尔分数, 下同) $\text{TiO}_2+0.5\%\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 能加快烧结速率, 使支撑体能够在较低烧成温度下达到较高的密度。

2.3 多孔支撑体烧结过程中微结构的变化

图 3 为不同温度烧成的支撑体 S3 的 XRD 谱。由图 3 可见：在 1 300~1 700 °C 范围内烧成，支撑体中主要是 α - Al_2O_3 。当烧成温度为 1 300~1 500 °C 时，在 $d = 0.268 \text{ nm}$ 附近($2\theta = 33.3^\circ$ 附近)出现了 1 个峰，从文献[20]中可知，为 CuAlO_2 。这就证明了在此温度范围内， Al_2O_3 - CuO - TiO_2 形成了低共熔物。当烧成温度高于 1 500 °C 后，这时体系中的组成为液相(可能是 CuAlO_2)和 Al_2O_3 ，因此，该角度的峰消失。图 4 是支撑体 S1~S3 在 1 600 °C 和 1 700 °C 烧成后的微观结构照片。由图 4 可以看出：对于单一组成的平均粒径为 30 μm 的 Al_2O_3 颗粒，即使烧成温度达到 1 700 °C，颗粒之间仍然处于原始的堆积状态，颗粒保持了其初始形状，形状变化不大，棱角依然清晰，颗粒间的烧结颈部很少。这也证明了对于粒径大于 20 μm 的 Al_2O_3 颗粒，其烧结活性非常低。^[21] 当骨料 Al_2O_3 颗粒中添加少量的 TiO_2 (见图 4b)或 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{TiO}_2$ (见图 4c)后，可以看到，样品的烧结程度明显增大。在 1 600 °C 时，支撑体颗粒之间形成了良好的颈部烧结状态。且添加 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 和 TiO_2 的支撑体 S3 的烧结程度要明显大于仅添加 TiO_2 的支撑体 S2。

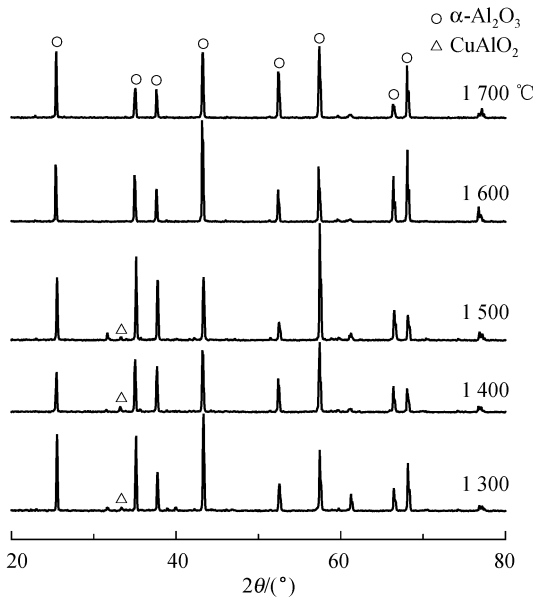
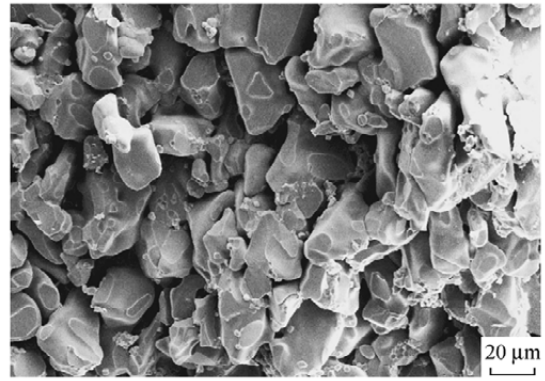


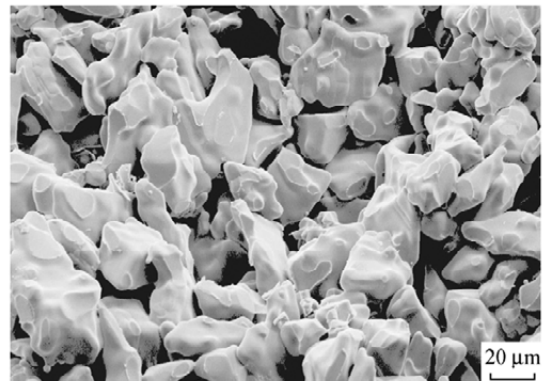
图 3 支撑体 S3 在不同烧成温度下保温 3 h 的 XRD 谱
Fig.3 XRD patterns of support S3 sintered at various temperatures for 3 h

2.4 多孔支撑体的特性

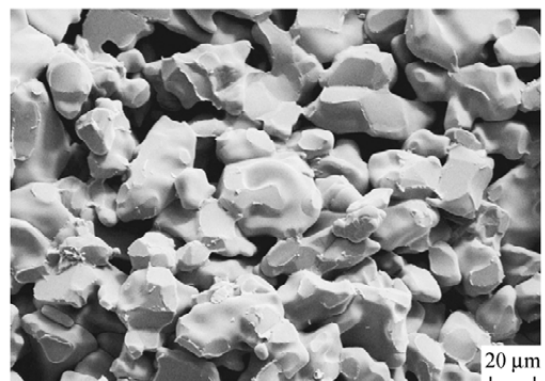
图 5 为不同温度烧成的 3 种支撑体的孔隙率。从图 5 可见：随着烧成温度的升高，3 种支撑体的孔隙率呈现降低趋势。在相同的烧成温度下，支撑



(a) Support S1, 1 700 °C



(b) Support S2, 1 600 °C



(c) Support S3, 1 600 °C

图 4 不同烧成温度下保温 3 h 的支撑体 S1-S3 的 SEM 照片
Fig.4 Scanning electron microscope (SEM) photographs of supports S1-S3 sintered at various temperatures for 3 h

体孔隙率的大小顺序为 $S1 > S2 > S3$ ，从孔隙率数据的变化中也可以看出，当支撑体中添加少量的烧结促进剂后，支撑体的烧结程度明显增大。图 6 为采用泡压法测定的在不同温度烧成的支撑体 S2 和 S3 的平均孔径。从图 6 可以看出：烧成温度在 1 400~1 700 °C 范围内，支撑体 S2 和 S3 的平均孔径均保持在 4~7 μm 之间。

图 7 为管式支撑体的纯水通量与烧成温度的关系。由图 7 可以看出：对于支撑体 S2 和 S3 来说，

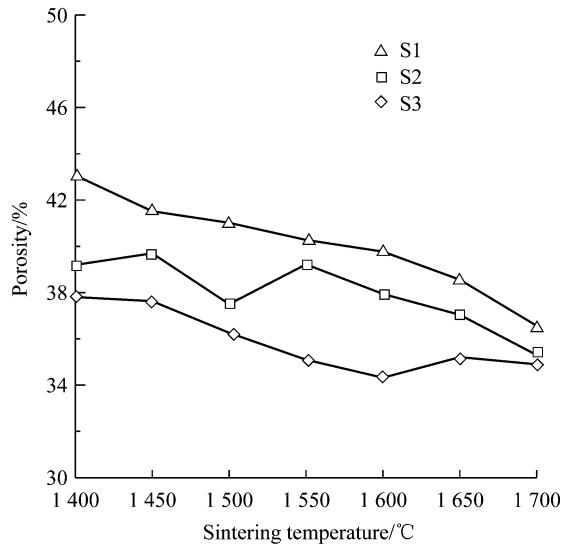


图 5 在不同温度烧成的支撑体 S1~S3 的孔隙率
Fig.5 Porosity of supports S1-S3 sintered at various temperatures for 3 h

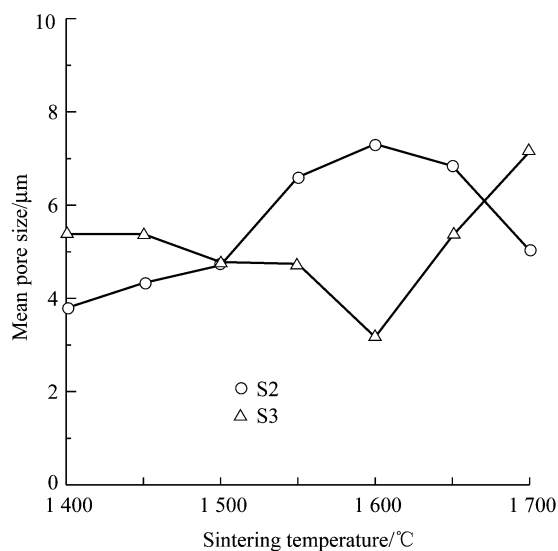


图 6 在不同温度烧成的支撑体 S2 和 S3 的平均孔径
Fig.6 Mean pore size of supports S2 and S3 sintered at various temperatures for 3 h

在 1 500~1 700 °C 的烧成温度范围内，随着烧成温度的增大，在 0.1 MPa 下水渗透通量虽然有所降低，但基本稳定在 10~15 m³/(m²·h)。支撑体 S2 和 S3 的三点弯曲强度随烧成温度的变化如图 8 所示。从图 8 可以看出：随着烧成温度的升高，烧成支撑体 S2 的弯曲强度逐渐增大。而支撑体 S3 在 1 600 °C 的烧成的样品的抗弯强度最大，在低于 1 600 °C 烧成，随烧成温度的提高，支撑体的弯曲强度增大。超过此温度，由于氧化铝颗粒间的烧结程度增大导致晶粒尺寸增大，使得支撑体的弯曲强度反而降低。

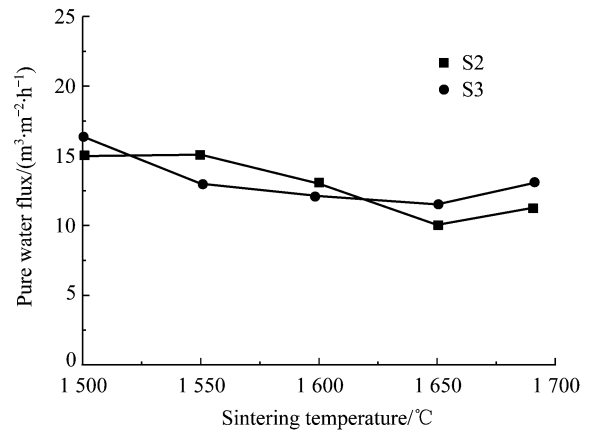


图 7 支撑体 S2 和 S3 在 0.1 MPa 下水通量与烧成温度的关系
Fig.7 Pure water flux at 0.1 MPa of supports S2 and S3 as a function of sintering temperature

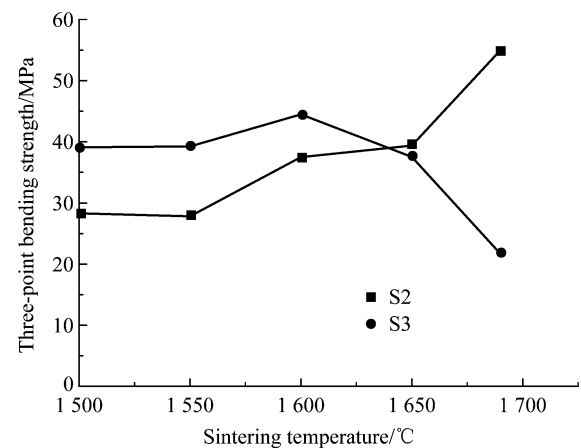


图 8 支撑体 S2 和 S3 的弯曲强度与烧成温度的关系
Fig.8 Three-point bending strength of supports S2 and S3 as a function of sintering temperature

这个结果也证明 30 μm 的 Al₂O₃ 中添加 CuO-TiO₂ 复相添加剂后，支撑体的烧结速率加快，烧结程度增大。

图 9 和图 10 分别为 1 600 °C 烧成的支撑体 S1~S3 在酸性环境(80 °C, 10% HNO₃ 溶液)和碱性环境(80 °C, 10% NaOH 溶液)中的质量损失。采用平均粒径为 30 μm Al₂O₃ 制备的支撑体 S1，在酸碱溶液中的质量损失很高，分别达到了 19%(经 HNO₃ 溶液腐蚀 800 h)和 8.2%(经 NaOH 溶液腐蚀 1 200 h)，并且有继续降低的趋势。由于纯 Al₂O₃ 具有优异的耐酸碱腐蚀性能，因此，造成支撑体质量损失的原因主要是由于 Al₂O₃ 颗粒间未形成良好的烧结颈部(可从图 4a 支撑体的 SEM 照片中看出)，导致支撑体经过高温酸碱溶液腐蚀后造成质量大幅度降低。当支撑

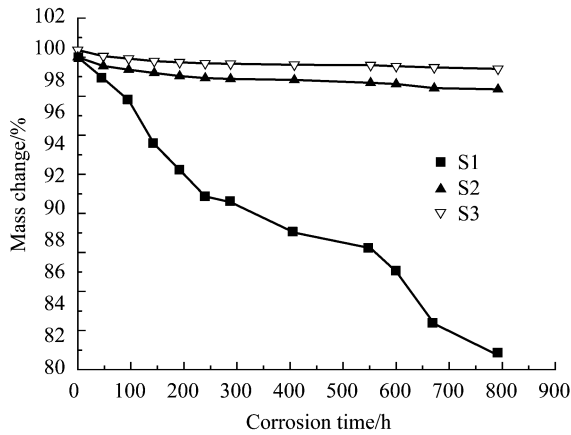


图 9 支撑体在 80 °C，10%的 HNO₃ 溶液中的质量随腐蚀时间延长的变化

Fig.9 Variation of support mass as function of corrosion time in 10% in mass HNO₃ at 80 °C

体中分别添加 0.5%TiO₂ (S2)和 0.5%Cu(NO₃)₂+0.5%TiO₂ (S3)后，支撑体的耐酸碱腐蚀性能显著提高。经过 1200h, NaOH 溶液腐蚀后，支撑体 S2 和 S3 的质量损失能够分别稳定在 0.4%和 0.35%。经过 800h, HNO₃ 溶液腐蚀后，支撑体 S2 和 S3 的质量损失能够稳定在 1.5%和 1%。因此，当支撑体中添加少量烧结促进剂后，烧成温度较低(1600 °C)时，支撑体不但具有较高的弯曲强度(44.5 MPa)和渗透性能[12.1 m³/(m²·h)]，而且耐酸碱腐蚀性能优异(支撑体的质量损失在酸性环境中<1%，在碱性环境中<0.35%)，能够耐受无机膜在酸碱等强腐蚀性的环境中长时间使用。

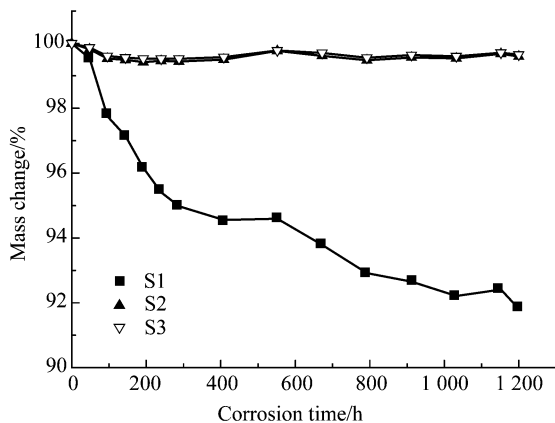


图 10 支撑体在 80 °C，10%的 NaOH 溶液中的质量随腐蚀时间延长的变化

Fig.10 Variation of support mass as function of corrosion time in 10% in mass NaOH at 80 °C

3 结 论

(1) 以平均粒径为 30 μm 的 α-Al₂O₃ 为原料，分别添加 TiO₂ 和 TiO₂/Cu(NO₃)₂ 为烧结助剂，制备出高纯 Al₂O₃(α-Al₂O₃ 含量 ≥99%)多孔支撑体。Al₂O₃-TiO₂ 和 Al₂O₃-TiO₂-CuO 体系分别在高温下出现的液相低共熔物能促进高纯 Al₂O₃ 多孔支撑体的烧结，降低烧结温度。

(2) 在 α-Al₂O₃ 中添加 0.5%TiO₂+0.5%Cu(NO₃)₂ 的烧结助剂后，能在高温下形成的 Al₂O₃-TiO₂-CuO 液相低共熔物大大加快体系的传质速率，促进氧化铝支撑体烧结，在 1600 °C 烧成即可获得弯曲强度高、渗透性能好和耐酸碱腐蚀性能优异的管式支撑体。支撑体在 0.1 MPa 的渗透通量为 12.1 m³/(m²·h)，弯曲强度为 44.5 MPa，经过 80 °C，含 10% HNO₃ 的溶液和 80 °C，含 10% NaOH 的溶液腐蚀 800 h 和 1200 h 后，支撑体的质量损失分别为 1%和 0.35%。

参考文献:

- [1] MALLADA R, MENENDEZ M. Inorganic membranes synthesis, characterization and application [M]. Amsterdam: Elsevier Press, 2008: 217-245.
- [2] BURGGRAAF A J, COT L. Fundamentals of inorganic membrane science and technology [M]. Amsterdam: Elsevier Science B V, 1996: 146-150.
- [3] DONG Y C, FENG X Y, DONG D H, et al. Elaboration and chemical corrosion resistance of tubular macro-porous cordierite ceramic membrane supports [J]. J Membr Sci, 2007, 304(1-2): 65-75.
- [4] CHEN G L, QI H, XING W H, et al. Direct preparation of macroporous mullite supports for membranes by in situ reaction sintering [J]. J Membr Sci, 2008, 318(1-2): 38-44.
- [5] WANG H T, LIU X Q, CHEN F L, et al. Kinetics and mechanism of a sintering process for macroporous alumina ceramics by extrusion [J]. J Am Ceram Soc, 1998, 81(3): 781-784.
- [6] KHEMARKHEM S, LARBOT A, BEN AMAR R. New Ceramic microfiltration membranes from Tunisian natural materials: application for the cuttlefish effluents treatment [J]. Ceram Int, 2009, 35(1): 55-61.
- [7] WANG Y H, CHENG J G, LIU X Q, et al. Preparation and sintering of macroporous ceramic membrane support from titania sol-coated alumina powder [J]. J Am Ceram Soc, 2008, 91(3): 825-830.
- [8] WANG Y H, ZHANG Y, LIU X Q, et al. Sol-coated preparation and characterization of macroporous alpha-Al₂O₃ membrane support [J]. J Sol-Gel Sci Technol, 2007, 41(3): 267-275.
- [9] 钦征骑. 新型陶瓷材料手册[M]. 南京: 江苏科学技术出版社, 1996: 239 页.
- [10] QIN Zhengqi. New Ceramic Materials Manual (in Chinese). Nanjing: Jiangsu Science and Technology Press, 1996: p239.
- [10] KWON O H, MESSING G L. Kinetic analysis of solution-precipitation during liquid-phase sintering of alumina [J]. J Am Ceram Soc, 1990, 73(2): 275-281.
- [11] CUTLER I B, BRADSHAW C, CHRISTENSEN C J. Sintering of

(continued on p.293)

- thermal properties of cubic Si_3N_4 from first-principles calculations [J]. *J Appl Phys*, 2003, 93: 5175–5180.
- [16] OBA F, TAZUYOSHI K, ADACHI H, et al. n- and p-type dopants for cubic silicon nitride [J]. *Appl Phys Lett*, 2001, 78: 1557–1579.
- [17] 刘雨生, 姚 怀, 张福平, 等. 立方氮化硅的冲击波合成实验研究 [J]. *无机材料学报*, 2007, 22(1): 159–162.
LIU Yusheng, YAO Huai, ZHANG Fuping, et al. *J Inorg Mater (in Chinese)*, 2007, 22(1): 159–162.
- [18] 姚 怀, 徐巧玉, 唐敬友, 等. 冲击波合成立方氮化硅[J]. *硅酸盐学报*, 2008, 36(1): 6–10.
YAO Huai, XU Qiaoyu, TANG Jingyou, et al. *J Chin Ceram Soc (in Chinese)*, 2008, 36(1): 6–10.
- [19] TANG Jingyou, YAO H, TANG C X, et al. Shock synthesis and purification of $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$ from impure $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ and its implications to facilitating related researches [J]. *J Mater Sci Eng*, 2007, 1(1): 40–43.
- [20] 姚 怀, 唐敬友, 刘雨声, 等. 立方氮化硅的合成与提纯[J]. *硅酸盐学报*, 2007, 3(1): 31–34.
YAO Huai, TANG Jingyou, LIU Yusheng, et al. *J Chin Ceram Soc (in Chinese)*, 2007, 3(1): 31–34.
- [21] 姚 怀, 唐敬友, 唐翠霞, 等. 立方氮化硅的超高压烧结特性[J]. *硅酸盐学报*, 2008, 36(2): 224–227.
YAO Huai, TANG Jingyou, TANG Cuixia, et al. *J Chin Ceram Soc (in Chinese)*, 2008, 36(2): 224–227.
- [22] 姚 怀, 徐巧玉, 齐 鑫, 等. 立方氮化硅的冲击波合成与稳定性研究[J]. *无机材料学报*, 2008, 23(4): 819–823.
YAO Huai, XU Qiaoyu, QI Xin, et al. *J Inorg Mater (in Chinese)*, 2008, 23(4): 819–823.
- [23] 何崇智, 郗秀容, 孟庆恩, 等. X 射线衍射实验技术[M]. 第 1 版. 上海: 科学出版社, 1988: 152–154.
HE Chongzhi, XI Xiurong, MENG Qingen, et al. *Experiment Technology of X-ray Diffraction (in Chinese)*. 1st ed. Shanghai: Science and Technology Press, 1988: 152–154.

※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※

(continued from p.288)

- alumina at temperatures of 1400 °C and below [J]. *J Am Ceram Soc*, 1957, 40(4): 134–139.
- [12] CANNON W R. High creep ductility in alumina containing compensating additives [C] // KINGERY W D ed. *Advances in Ceramics Vol. 10: Structure and Properties of MgO and Al₂O₃ Ceramics*. Columbus, Ohio: Am Ceram Soc, 1984: 741–749.
- [13] 刘于昌, 黄晓巍. 液相烧结氧化铝陶瓷及其烧结动力学分析[J]. *硅酸盐学报*, 2006, 34(6): 647–651.
LIU Yuchang, HUANG Xiaowei. *J Chin Ceram Soc (in Chinese)*, 2006, 34(6): 647–651.
- [14] ZHANG Q L, YANG H, ZOU J L, et al. Sintering and dielectric properties of Al_2O_3 ceramics doped by TiO_2 and CuO [J]. *J Electroceram*, 2007, 18: 225–229.
- [15] LU F H, FANG F X, CHEN Y S. Eutectic reaction between copper oxide and titanium dioxide [J]. *J Eur Ceram Soc*, 2001, 21: 1093–1099.
- [16] 黄 培, 邢卫红, 徐南平, 等. 气体泡压法测定无机微滤膜孔径分布研究[J]. *水处理技术*[J]. 1996, 22 (2): 80–84.
HUANG Pei, XING Weihong, XU Nanping, et al. *Technol Water Treat (in Chinese)*, 1996, 22(2): 80–84.
- [17] LEVIN E M, McMURDIE H F. *Phase Diagram for Ceramists 1975 Supplement* [M]. Columbus, Ohio: Am Ceram Soc, 1975: 135, Figure 4376.
- [18] XUE L A, CHEN I W. Low-temperature sintering of alumina with liquid-forming additives [J]. *J Am Ceram Soc*, 1991, 74(8): 2011–2013.
- [19] FREUDENBERG B, MOCELLIN A. Solid-state reaction of fine Al_2O_3 and TiO_2 powders [J]. *J Am Ceram Soc*, 1987, 70(1): 33–38.
- [20] *Powder Diffraction File Sets 21–22* [M]. Swarthmore: Joint Committee on Powder diffraction Standards, 1980: 21–0276.
- [21] KINGERY W D, BOWEN H K, UHLMANN D R. *Introduction to Ceramics* [M]. Second ed. New York: John Wiley and Sons Inc, 1976: p481.