

ZrO₂ 中孔膜的制备及其耐酸碱腐蚀性能

漆虹, 江晓骆, 韩静, 范益群, 邢卫红

(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, 江苏 南京 210009)

摘要: 以正丙醇锆为前驱体, 通过颗粒溶胶路线制备 ZrO₂ 溶胶, 并以此溶胶制备出稳定的制膜液. 采用浸浆法, 经过一次涂膜, 在平均孔径约为 70 nm 的片状 α -Al₂O₃ 支撑体上制备出完整无缺陷的孔径小于 10 nm 的中孔 ZrO₂ 陶瓷膜, 详细考察了烧成温度对 ZrO₂ 粉末和 ZrO₂ 中孔膜性能的影响. 在 450 °C 的烧成温度下制备出孔径约为 7 nm 的 ZrO₂ 中孔膜, 该膜对 PEG 的截留分子量为 19500, 在原料液侧压力为 0.76 MPa、温度(23±1) °C 条件下, 纯水渗透通量为 30~35 L/(m²·h). 经 HNO₃(pH=2) 和 NaOH(pH=13) 溶液动态腐蚀后的 ZrO₂ 中孔膜对 PEG 截留分子量的变化表明, 所制 ZrO₂ 膜具有较高的耐酸碱腐蚀性能.

关键词: 中孔陶瓷膜; ZrO₂ 膜; 溶胶-凝胶法; 耐腐蚀性

中图分类号: TQ028.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2009)06-1216-06

1 前言

与相应孔结构的有机膜相比, 具有纳米孔结构(孔径 0.3~10 nm)的多孔陶瓷膜由于具有耐高温、机械强度高、耐溶剂和耐酸碱腐蚀性能好等优点成为近 10 年来陶瓷膜领域的研究热点之一^[1], 并有望在苛刻体系的纳滤^[2]、渗透汽化^[3]和气体分离^[4]等过程得到应用. 目前, 多孔陶瓷膜在这些领域的应用主要集中在 γ -Al₂O₃、SiO₂、TiO₂ 和 ZrO₂ 膜材料上. 由于 γ -Al₂O₃ 膜不稳定, SiO₂ 膜不耐碱且孔径通常小于 1 nm, 因此, 在陶瓷纳滤膜应用中最有前景的是 TiO₂ 和 ZrO₂ 膜材料^[5,6]. 相对于 Al₂O₃、SiO₂ 和 TiO₂ 等膜材料, ZrO₂ 膜由于具有更高的机械强度、更好的热稳定性和化学稳定性而具有重要的应用价值^[7]. 在 ZrO₂ 膜的制备方法中, 溶胶-凝胶法由于具有制备过程简单、对设备要求低和易于放大等优点受到广泛重视. 以锆盐(如草酸氧锆^[8]、ZrOCl₂^[9])或锆醇盐(如丙醇锆^[10])为前驱体, 采用溶胶-凝胶法的 2 条路线: 颗粒溶胶路线和聚合溶胶路线, 通过控制过程参数, 可分别制备孔径为 2~50 nm 的中孔和微孔 ZrO₂ 膜(孔径<2 nm). 但由于锆盐和锆醇盐的水解速率不易控制, 导致完整无缺陷的 ZrO₂ 膜制备难度很大. 一方面, 多数研究者的研究集中在非承载膜材料(粉体)上^[11], 虽然有孔径<2 nm^[6]及孔径>20 nm^[7]的 ZrO₂ 膜的研究报道, 但其制备多采用平均孔径为 3~10 μ m 的载体, 通过 2~3 层过渡层制备孔径<20 nm 的中孔膜, 导致其制备过程复杂、难度大; 另一方面, 由于多孔陶瓷膜的应用及清洗过程通常涉及

酸碱条件, 因此, ZrO₂ 膜在酸碱条件下的稳定性对其成功应用至关重要.

采用颗粒溶胶制备的中孔陶瓷膜的微结构一般由晶粒、晶界和晶粒之间的堆积孔组成. 晶粒越小, 晶粒的曲率半径越大, 腐蚀速率越快^[1], 导致膜材料的孔径越小, 其化学稳定性越差. 尽管已有关于 γ -Al₂O₃ 和 TiO₂ 膜材料耐酸碱腐蚀性能的报道, 但针对 ZrO₂ 膜材料的报道不多^[6,10]. 针对这一现状, 本工作采用正丙醇锆为前驱体, 通过颗粒溶胶路线制备出稳定的 ZrO₂ 溶胶, 在此基础上, 在平均孔径约为 70 nm 的 α -Al₂O₃ 支撑体上通过一次涂膜制备出孔径小于 10 nm 的 ZrO₂ 膜, 并研究经酸碱溶液腐蚀后的 ZrO₂ 膜材料对聚乙二醇(PEG)的截留性能变化, 为中孔 ZrO₂ 膜在苛刻体系中的应用奠定基础.

2 实验

2.1 原料、试剂与仪器

原料与试剂: α -Al₂O₃ 粉体(日本住友公司), 正丙醇锆(Alfa Aesar 公司), 异丙醇(分析纯, 上海试四赫维化工有限公司), Y(NO₃)₃·6H₂O(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司), 聚乙二醇(PEG, 分子量 4000, 10000, 20000 和 100000, Alfa Aesar 公司), 聚乙烯醇(PVA, 聚合度 1750±50, 国药集团化学试剂有限公司), HNO₃(分析纯, 上海中试化工总公司), NaOH(分析纯, 广东汕头市西陇化工厂).

仪器: ZetaPALS 粒度分析仪 (Brookhaven

收稿日期: 2009-08-27, 修回日期: 2009-10-09

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973)基金资助项目(编号: 2009CB623400); 国家自然科学基金青年基金资助项目(编号: 20906047); 南京市留学回国人员基金资助项目

作者简介: 漆虹(1974-), 男, 甘肃省渭源县人, 博士, 副研究员, 主要从事多孔陶瓷支撑体和微孔陶瓷膜的制备及应用研究, Tel: 025-83172279, E-mail: hqi@njut.edu.cn.

Instruments Corp.), STA449C 热重-差热分析仪(TG-DSC, Netzsch Instrument Co., Ltd.), Belsorp II-mini 比表面测定仪(BEL Japan Inc.), ARL X'TRA X 射线衍射仪(XRD, Thermo Electron Corp.), 凝胶渗透色谱(GPC, Waters 公司), LEO1550 场发射电子显微镜(FESEM, LEO Electron Microscopy Ltd.).

2.2 片状陶瓷膜终端过滤装置

图1是片状陶瓷膜终端过滤装置示意图. 主要包括不锈钢料液罐、机械搅拌装置、冷却水管、高压 N_2 进口、压力表和测温热电偶.

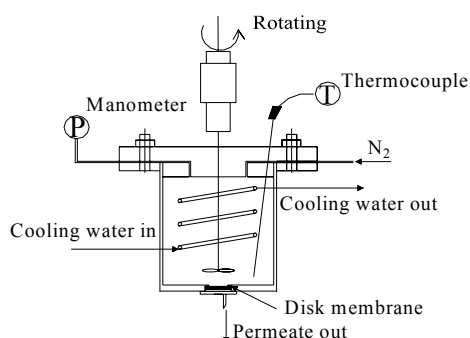


图1 片状陶瓷膜终端过滤装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of dead-end filtration apparatus for disk membrane

2.3 ZrO_2 粉末及片状 ZrO_2 中孔膜的制备

采用悬浮液真空抽吸法^[12]制备片状 $\alpha-Al_2O_3$ 支撑体(直径 42 mm, 厚 2.5 mm), 孔隙率约为 30%, 平均孔径约为 70 nm. 以正丙醇锆为前驱体, 通过颗粒溶胶路线制备 ZrO_2 溶胶. 溶胶的粒径分布采用粒度分析仪测定. 部分溶胶干燥后得到 ZrO_2 粉末, 其余溶胶加入 PVA 和 $Y(NO_3)_3$ 溶液后得到制膜液, 采用浸浆法(Dip-coating)在上述片状支撑体表面涂膜 1 次, 膜干燥后, 分别在 450, 550 和 650 $^{\circ}C$ 下烧成, 记为 Zr-450, Zr-550 和 Zr-650.

2.4 ZrO_2 粉末及片状 ZrO_2 中孔膜表征

采用热重-差热分析仪, 在氧气气氛下, 以 10 $^{\circ}C/min$ 的速率升温到 800 $^{\circ}C$, 考察 ZrO_2 粉末在升温过程中的变化. 采用 N_2 吸附-脱附法表征 ZrO_2 粉末的比表面积和孔结构性能. 不同烧成温度下制备的 ZrO_2 粉末的晶型采用 X 射线衍射仪表征. 采用片状陶瓷膜终端过滤装置测定不同烧成温度下制备的 ZrO_2 中孔膜的纯水渗透通量和对 PEG 的截留性能, 以截留分子量判断 ZrO_2 中孔膜的完整性. 截留分子量的测定方法如下: 采用分子量分别为 4000, 10000, 20000 和 100000 的 PEG 配制成浓度为 3 g/L 的溶液, 控制原料液侧压力为 0.76 MPa, 温度(23 \pm 1) $^{\circ}C$, 在 200 r/min 的搅拌转速下进行过滤, 待过滤过程稳定 1 h 后, 取一定量原料液和渗透液, 采

用凝胶渗透色谱分析膜的截留性能. 用场发射电子显微镜观察 ZrO_2 中孔膜的表面和断面形貌.

2.5 ZrO_2 中孔膜的耐酸碱腐蚀性能测定

实验过程如下: 控制原料液侧压力为 0.4 MPa, 温度(23 \pm 1) $^{\circ}C$, 在 200 r/min 的搅拌转速下, 采用 Zr-450 膜(或 Zr-550 膜)对 pH=2 的 HNO_3 溶液过滤 100 h, 测定处理后的膜对 PEG 的截留性能. 将酸处理 100 h 后的膜经去离子水清洗, 再放入 pH=13 的 NaOH 溶液中, 控制原料液侧压力为 0.4 MPa, 温度(23 \pm 1) $^{\circ}C$, 在 200 r/min 的搅拌转速下过滤 100 h, 测定碱处理后的膜对浓度 3 g/L 的 PEG 的截留性能. 以膜对 PEG 截留性能的变化来表征 ZrO_2 中孔膜的耐酸碱腐蚀性能.

3 结果与讨论

3.1 ZrO_2 溶胶的性能

图2是以正丙醇锆为前驱体, 通过颗粒溶胶路线制备的 ZrO_2 溶胶的粒径分布. 从图可以看出, 合成的 ZrO_2 溶胶的粒径呈双峰分布, 平均粒径约为 100 nm. Van Gestel 等^[6]的研究表明, 以锆醇盐为前驱体, 采用颗粒溶胶路线, 通过调节水解过程参数, 可以得到平均粒径为 15~150 nm 的稳定 ZrO_2 溶胶. 但中孔膜的制备由于存在较严重的溶胶颗粒向支撑体的内渗现象, 粒径较小(如平均粒径为 15, 30 或 50 nm)的溶胶不利于后续 ZrO_2 膜的制备. 他们认为平均粒径为 100 nm 左右的 ZrO_2 溶胶适宜中孔 ZrO_2 膜制备. 虽然本工作制备的 ZrO_2 溶胶在约 40 nm 处有分布峰, 但所占比例不大, 且溶胶的平均粒径在 100 nm 左右, 适合后续 ZrO_2 膜制备.

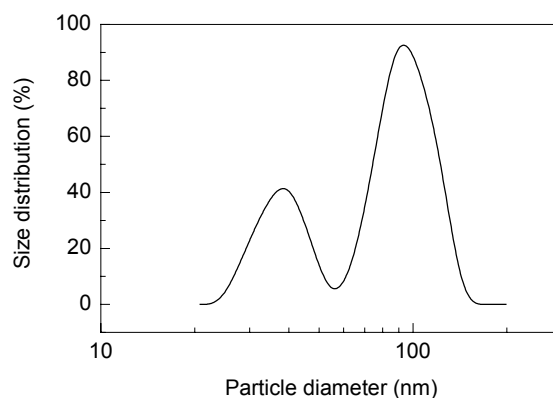


图2 ZrO_2 溶胶的粒径分布

Fig.2 Particle size distribution of ZrO_2 sol prepared using zirconium isopropoxide as precursor

3.2 ZrO_2 粉末的 TG/DSC 分析

图3是 ZrO_2 粉末的热重-差热曲线. 从图可以看出, ZrO_2 粉末在 90 $^{\circ}C$ 附近有一个吸热峰, 主要是粉末中自由水的脱除. 102 $^{\circ}C$ 附近存在一个较大的放热峰, 并

伴有约 53% 的失重, 这可能是由于 ZrO_2 粉末进一步失去部分有机物和醇羟基引起的. 314.7 °C 附近的放热峰对应有有机物的挥发, 并伴有约 7% 的失重. 688.5 °C 附近的放热峰伴有约 2% 的失重, 对应四方相 ZrO_2 向单斜相 ZrO_2 的转变. 因此, 为防止 ZrO_2 晶型从四方相向单斜相转变引起 ZrO_2 膜层缺陷, ZrO_2 膜的烧成温度应低于 700 °C.

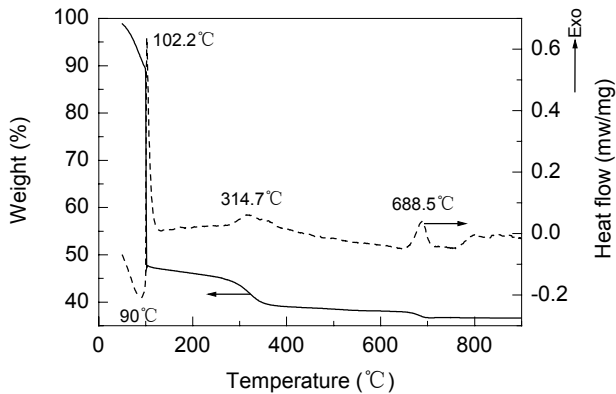


图3 ZrO_2 粉末的热重-差热曲线

Fig.3 TG-DSC curves of the unsupported ZrO_2 membrane carried out under oxygen atmosphere

3.3 ZrO_2 粉末的晶型及孔结构性能

图4 是不同烧成温度下 ZrO_2 粉末的 XRD 图谱. 从图可以看出, 室温(25 °C)下粉体呈现无定型结构; 经 450 °C 热处理后, 粉体出现四方相 ZrO_2 的特征峰, 且随烧成温度升高(550 和 650 °C), 四方相 ZrO_2 衍射峰强度逐渐增大, 材料的结晶度越来越高. 在 450~650 °C 的热处理温度范围内, 未出现单斜相或立方相 ZrO_2 的衍射峰. 而锯行松等^[8]和夏长荣等^[9]以无机锆盐为前驱体制备 Y 稳定的中孔 ZrO_2 膜时, 在其研究的烧成温度范围(600~900 °C)内, 粉体均呈立方相存在. 这可能是由于他

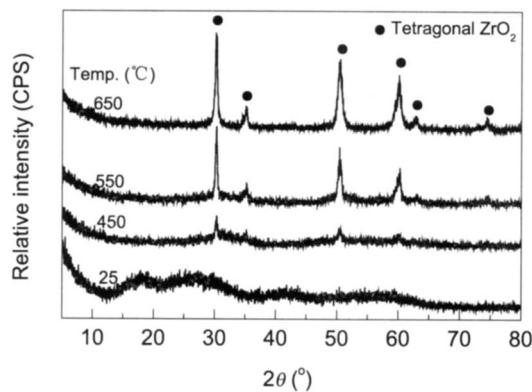


图4 不同热处理温度下所得 ZrO_2 粉末的 XRD 图

Fig.4 XRD patterns of unsupported ZrO_2 membrane (powder) calcined at different temperatures

们采用的前驱体与本工作不同, 且其制备的 ZrO_2 膜的孔径较大(24~45 nm^[8]). 而以锆醇盐为前驱体制备 ZrO_2 膜的研究^[6,13]中, 在 400~700 °C 的烧成温度范围内, ZrO_2 粉体均呈四方相晶型. 本工作的结果与其一致.

图5 是室温(25 °C)及分别经 550 和 650 °C 处理后的非担载 ZrO_2 粉末的 N_2 吸附-脱附等温线. 从图可以看出, 经 3 个温度处理后 ZrO_2 粉末的 N_2 吸附-脱附等温线均有滞后回环, 具备 IV 型吸附-脱附等温线特征, 说明粉末具有中孔结构. 但随热处理温度升高, 滞后回环从 H4 型(Zr-25, Zr-550)转变为 H2 型(Zr-650), 说明随烧成温度升高, 粉体中的孔形状和孔容均发生变化^[13,14]. 从表 1 可看出, 随烧成温度升高, 非担载 ZrO_2 粉末的孔径逐渐增大, 比表面积减小, 从 2.3 nm 和 34.6 m²/g (25 °C) 逐渐变化为 4.2 nm 和 9.3 m²/g (550 °C)、9.7 nm 和 5.5 m²/g (650 °C), 变化趋势与锯行松等^[8]和 Agoudjil 等^[12]的结果一致.

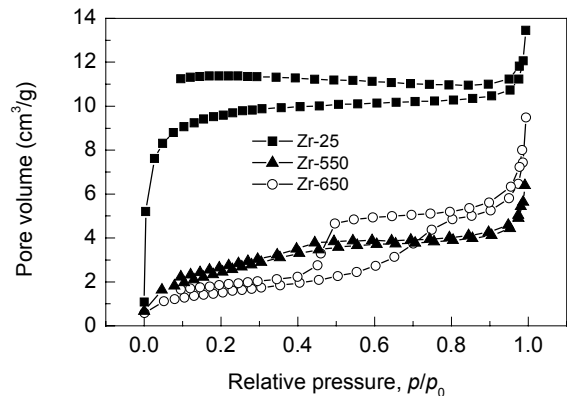


图5 不同热处理温度下 ZrO_2 粉末的 N_2 吸附-脱附等温线
Fig.5 N_2 adsorption-desorption isothermal curves of unsupported ZrO_2 membrane (powder)

表1 不同烧成温度下非担载 ZrO_2 粉末的孔结构

Table 1 Properties of ZrO_2 powder calcined at different temperatures

Calcination temperature (°C)	BET specific surface area (m ² /g)	Average pore diameter (nm)	Total pore volume (cm ³ /g)
25	34.6	2.3	0.0197
550	9.3	4.2	0.00959
650	5.5	9.7	0.0132

3.4 中孔 ZrO_2 膜的性能

图6 是不同温度烧成的 ZrO_2 中孔膜对 PEG 的截留性能, 可以看出, 经过 450, 550 和 650 °C 烧成的 ZrO_2 膜对 PEG 的截留分子量分别为 19500, 47100 和 62600. 根据 PEG 尺寸与分子量 M_w 之间的关系式^[15]

$$\text{分子半径(nm)} = 0.0262M_w^{0.5} - 0.03,$$

可以计算出对应的膜孔径分别是 7.3, 11.3 和 13 nm. 说明随烧成温度升高, 膜孔径略有增大. 这与非担载 ZrO_2

膜(ZrO₂ 粉末)的孔径变化一致,也证明所制 ZrO₂ 中孔膜完整、无缺陷。

图 7 是经 450 °C 烧成的 ZrO₂ 中孔膜(Zr-450 膜)的渗透通量及其随酸碱腐蚀时间延长的变化。从图可以看出, Zr-450 膜的初始渗透通量为 40 L/(m²·h·MPa), 经 pH=2 的 HNO₃ 腐蚀 73 h 后, 膜通量稳定在 38~39.5

L/(m²·h·MPa), 降幅小于 5%。Hofman-Züter^[10]对孔径为 3.7 nm、经 pH=2 的酸腐蚀后的中孔 ZrO₂ 膜的研究结果表明, 膜通量下降 7.57%, 与本研究基本一致, 但他们没有研究碱腐蚀后膜通量的变化。值得注意的是, 本研究中经 pH=13 的 NaOH 溶液腐蚀 73 h 后, 膜的渗透通量略有增加, 基本稳定在 50 L/(m²·h·MPa)。

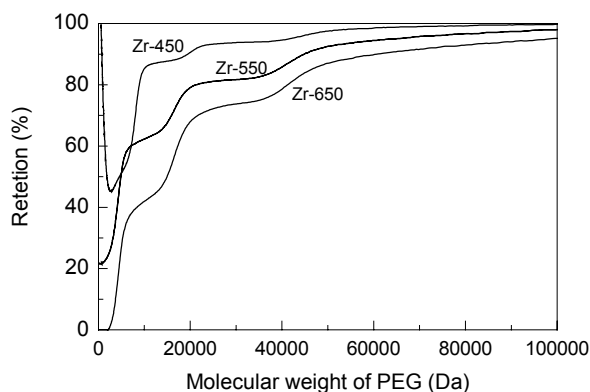


图 6 ZrO₂ 中孔膜对 PEG 的截留性能
Fig.6 Retention property of ZrO₂ mesoporous membrane for PEG

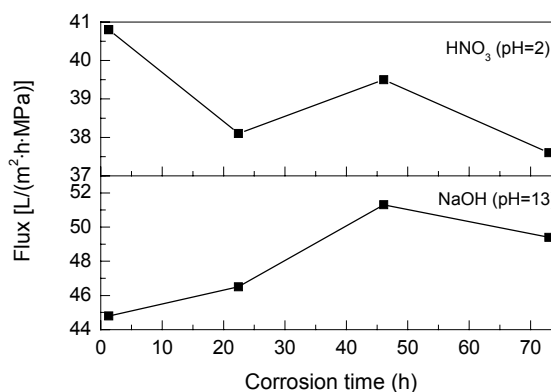


图 7 Zr-450 膜的渗透通量随酸碱腐蚀时间的变化
Fig.7 Time courses of flux for Zr-450 mesoporous membrane treated with HNO₃ and NaOH solutions

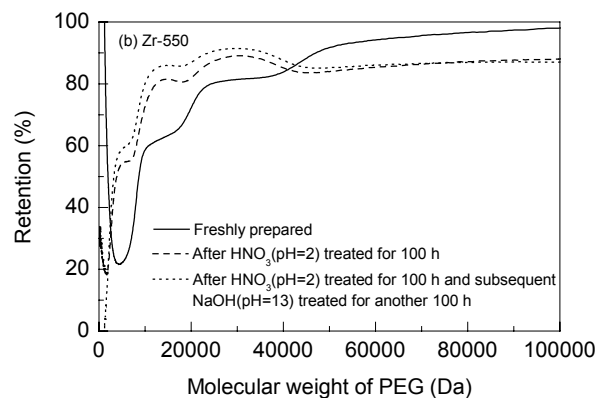
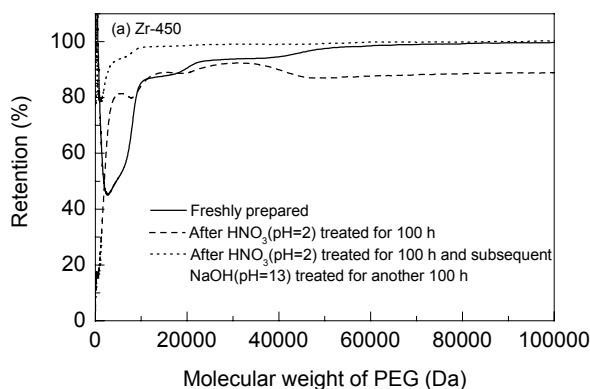


图 8 Zr-450 和 Zr-550 膜经酸碱腐蚀后对 PEG 截留性能的变化
Fig.8 Variation of PEG retention property for Zr-450 and Zr-550 membranes treated by HNO₃ and NaOH

图 8 分别是经酸碱溶液处理后的 Zr-450 膜和 Zr-550 膜对 PEG 截留性能的变化,可以看出,经 pH=2 的 HNO₃ 腐蚀 100 h 后, Zr-450 膜对 PEG 的截留分子量从初始的 19500(孔径 7.26 nm)变化到 22300(孔径 7.76 nm), 膜的孔径变化不大; 但再经 pH=13 的 NaOH 溶液处理 100 h 后, 膜的截留分子量减小到 2900(孔径 2.76 nm)。Zr-550 膜对 PEG 截留性能的变化与 Zr-450 膜类似[图 8(b)], 经 pH=2 的 HNO₃ 处理后, Zr-550 膜对 PEG 的截留分子量从初始的 47100(孔径 11.32 nm)变化到截留率为 89% 时的 31700(孔径约为 9.3 nm), 经 pH=13 的 NaOH 溶液处理后变为 23700(孔径 8 nm), 膜的孔径减小。Hofman-Züter^[10]对孔径为 3.7 nm、经 pH=1~3 的酸腐蚀

后的中孔 ZrO₂ 膜的研究表明, 膜平均孔径变化不大, 但孔径分布由单峰变为双峰, 但是他们没有研究碱腐蚀后膜孔径的变化。

图 9 是经 650 °C 烧成的 ZrO₂ 中孔膜(Zr-650)的表面和断面的 FESEM 照片。从图 9(b)放大 5 万倍的膜表面照片可以看出, 650 °C 下烧成的 ZrO₂ 膜表面平整。从 ZrO₂ 中孔膜的断面 SEM 照片[图 9(a)]可以看出, 支撑层和膜层较清晰且结合较紧密, 膜层平整, 膜厚度约为 2~3 μm 左右, 远大于 Van Gestel 等^[6]的研究结果(膜厚度 0.3~0.4 μm), 可能是由于本工作所制溶胶粒径呈双峰分布, 粒径在 50 nm 左右的 ZrO₂ 粒子存在较严重的内渗导致的。而文献[6]所用 ZrO₂ 溶胶粒径为单峰分布。

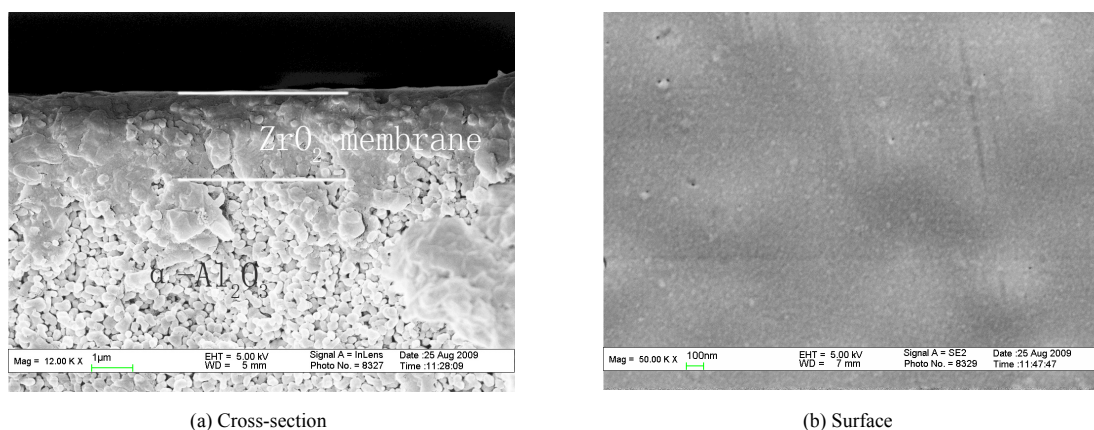


图9 Zr-650 中孔膜的断面和表面 SEM 照片
Fig.9 SEM photos of the cross-section and surface of Zr-650 mesoporous membrane

4 结论

以正丙醇锆为前驱体,通过颗粒溶胶路线制备 ZrO_2 溶胶并以此溶胶制备出稳定的制膜液,采用浸浆法,经一次涂膜,在平均孔径约 70 nm 的片状 $\alpha-Al_2O_3$ 支撑体上制备出完整无缺陷的孔径小于 10 nm 的中孔 ZrO_2 陶瓷膜,由研究结果得到以下结论:

(1) 以正丙醇锆为前驱体,在酸催化条件下,通过颗粒溶胶路线制备出的 ZrO_2 溶胶的粒径呈双峰分布,尺寸在 20~180 nm,平均粒径约为 100 nm.

(2) 烧成温度对非担载 ZrO_2 粉末和 ZrO_2 中孔膜性能有很大影响,随烧成温度升高, ZrO_2 膜孔径增大,对 PEG 的截留分子量增大.在 450~650 °C 的温度范围内, ZrO_2 膜均为四方相晶型.

(3) 烧成温度为 450 °C 制备出的 ZrO_2 中孔膜的孔径约为 7 nm,对 PEG 的截留分子量为 19500.

(4) 所制 ZrO_2 中孔膜经 HNO_3 和 $NaOH$ 溶液动态腐蚀后对 PEG 截留分子量略有减小,表明其具有较高的耐酸碱腐蚀性能.

参考文献:

[1] Mallada R, Menéndez M. Inorganic Membranes Synthesis, Characterization and Application [M]. Amsterdam: Elsevier Press, 2008. 5, 177–215.
[2] Vandezande P, Gevers L E M, Vankelecom I F J. Solvent Resistant Nanofiltration: Separating on a Molecular Level [J]. Chem. Soc. Rev., 2008, 37(2): 365–405.
[3] Castricum H L, Sah A, Kreiter R, et al. Hybrid Ceramic Nanosieves: Stabilizing Nanopores with Organic Links [J]. Chem. Commun., 2008,

(9): 1103–1105.

[4] Kanezashi M, Yada K, Yoshioka T, et al. Design of Silica Networks for Development of Highly Permeable Hydrogen Separation Membranes with Hydrothermal Stability [J]. J. Am. Chem. Soc., 2009, 131(2): 414–415.
[5] Tsuru T, Narita M, Shinagawa R, et al. Nanoporous Titania Membranes for Permeation and Filtration of Organic Solutions [J]. Desalination, 2008, 233(1/3): 1–9.
[6] Van Gestel T, Kruidhof H, Blank D H A, et al. ZrO_2 and TiO_2 Membranes for Nanofiltration and Pervaporation: Part I. Preparation and Characterization of a Corrosion-resistant ZrO_2 Nanofiltration Membrane with a MWCO<300 [J]. J. Membr. Sci., 2006, 284(1/2): 128–136.
[7] 汪信文, 邱鸣慧, 范益群. 湿化学法制备氧化锆超滤膜及其表征 [J]. 膜科学与技术, 2008, 28(6): 30–33.
[8] 琚行松, 黄培, 徐南平, 等. 氧化锆超滤膜孔径的影响因素研究 [J]. 高校化学工程学报, 2000, 14(2): 103–108.
[9] 夏长荣, 高建峰, 彭定坤, 等. 以无机盐为原料制备钇稳定的氧化锆超滤膜 [J]. 无机材料学报, 2001, 16(1): 188–191.
[10] Hofman-Züter J M. Chemical and Thermal Stability of (Modified) Mesoporous Ceramic Membranes [D]. Enschede (Netherlands): University of Twente, 1995. 86–89.
[11] 张宝泉, 张宝凤, 徐黎明, 等. 硅锆复合膜的制备与表征 [J]. 高校化学工程学报, 2006, 20(3): 443–448.
[12] Agoudjil N, Kermadi S, Larbot A. Synthesis of Inorganic Membrane by Sol–Gel Process [J]. Desalination, 2008, 223(1/3): 417–424.
[13] Sing K S W, Everett D H, Haul R A W, et al. Reporting Physiosorption Data for Gas/Solid Systems—With Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity (Recommendations 1984) [J]. Pure Appl. Chem., 1985, 57(4): 603–619.
[14] Puhlfürb P, Voigt A, Weber R, et al. Microporous TiO_2 Membranes with a Cut Off <500 Da [J]. J. Membr. Sci., 2000, 174(1): 123–133.

Preparation and Corrosion-resistant Property of Mesoporous ZrO₂ Membrane

QI Hong, JIANG Xiao-luo, HAN Jing, FAN Yi-qun, XING Wei-hong

(State Key Lab of Material-Oriented Chemical Engineering, Membrane Science Technology Research Center, Nanjing University of Technology, Nanjing, Jiangsu 210009, China)

Abstract: Preparation and characterization of mesoporous ZrO₂ membrane with the pore sizes less than 10 nm were studied. A stable ZrO₂ sol with a mean particle size about 100 nm was successfully synthesized with zirconium *n*-propoxide as precursor through a colloidal sol-gel route. PVA was selected as the drying chemical controlling additive to modulate the viscosity of sol suitable for membrane formation. Y(NO₃)₃·6H₂O was used as a Y-precursor to form Y-stabilized ZrO₂. Defect-free mesoporous ZrO₂ membrane superimposed on α -Al₂O₃ support disk with a mean pore size of 70 nm was fabricated via dip-coating and subsequently calcined in the temperature range of 450~650 °C. The effect of calcination temperature on the properties of unsupported ZrO₂ membrane (powder) as well as the supported ZrO₂ membranes was studied in detail. The molecular weight cut off (MWCO) and mean pore size of mesoporous ZrO₂ membrane were in the range of 19 500~62 600 and 7.3~13 nm, respectively. The optimized membrane with an average pore size of 7.3 nm showed a MWCO value of 19 500 after heat treatment at 450 °C. The corrosion resistance of ZrO₂ membrane showed a relative high stability, as proved by the variation of MWCO of PEG after the membrane was treated with HNO₃ and NaOH.

Key words: mesoporous ceramic membrane; ZrO₂ membrane; sol-gel method; corrosion resistance