

综述与专论

多孔陶瓷膜制备技术研究进展

范益群, 漆虹, 徐南平

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

摘要: 多孔陶瓷膜具有化学稳定性好、机械强度大、耐酸碱、耐高温等优点, 在石油和化学工业等苛刻环境中有着广泛的应用, 多孔陶瓷膜的制备技术是推动多孔陶瓷膜产业发展的核心部分。多孔陶瓷膜制备技术的核心和关键是以提高陶瓷膜整体性能为导向, 通过对陶瓷膜微结构的调控, 实现陶瓷膜制备技术的突破。针对近十年来陶瓷膜领域的研究, 概述了当前陶瓷膜领域在制备具有高渗透性、高渗透选择性的陶瓷膜以及陶瓷膜低成本化方面的研究进展, 并对未来陶瓷膜领域的发展趋势及瓶颈性问题进行了讨论。

关键词: 综述; 陶瓷膜; 制备技术; 微结构

DOI: 10.3969/j.issn.0438-1157.2013.01.013

中图分类号: TQ 028 18

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157(2013)01-0107-09

Advance in preparation techniques of porous ceramic membranes

FAN Yiqun, QI Hong, XU Nanping

(State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, Jiangsu, China)

Abstract: Porous ceramic membrane has been widely used in petroleum and chemical industries due to its chemical stability, mechanical strength, resistance to acid and alkali, thermal stability, and so on. The preparation techniques of porous ceramic membrane are the essential parts of its commercialization. A breakthrough in preparation techniques of porous ceramic membranes can be achieved by precisely controlling the microstructure, which is critical in improving overall performance of ceramic membranes. The advance in the past ten years in the techniques to lower the cost of ceramic membranes and prepare membranes with high permeability, high selectivity is reviewed. The trend of future development and the bottleneck problem of ceramic membranes are also discussed.

Key words: review; ceramic membranes; preparation techniques; microstructure

引 言

膜技术是新型高效分离技术, 以其节约能源和环境友好的特征成为解决全球能源、环境、水资源

等重大问题的共性支撑技术之一^[1]。多孔陶瓷膜, 以其优异的材料稳定性, 在石油和化学工业、医药、冶金等过程工业众多领域获得了广泛的应用, 已成为膜领域发展最迅速、最具应用前景的膜材料

2012-08-01 收到初稿, 2012-11-05 收到修改稿。

联系人及第一作者: 范益群 (1968-), 男, 博士, 教授。

基金项目: 国家高技术研究发展计划项目 (2012AA03A606); 江苏高校优势学科建设工程资助项目。

Received date: 2012-08-01.

Corresponding author: Prof. FAN Yiqun, yiqunfan@njut.edu.cn

Foundation item: supported by the National High-tech Research and Development Program of China (2012AA03A606) and the Priority Academic Program Development of Jiangsu Higher Education Institutions

之一^[2]。

多孔陶瓷膜的分离性能与材料的孔径大小及其分布、孔隙率、孔形态等微结构有着密切的关系。多孔陶瓷膜的孔径可以在几个纳米到几十个微米范围进行调变。与多孔陶瓷相比,多孔陶瓷膜为非对称结构,具有更高的分离性能。膜的厚度一般介于几十纳米到几百个微米,可以进行从纳米尺度的筛分(如纳滤膜对多价离子的高截留率)到可见大颗粒的分离(如高温气体除尘),具有广泛的应用领域。多孔陶瓷膜的分离层孔结构是颗粒以任意堆积方式形成的,孔隙率通常为 30%~35%^[3],且曲折因子调控较为困难,这使得陶瓷膜性能的大幅提高受到局限。研究陶瓷膜制备新技术以提高其渗透性及渗透选择性是目前陶瓷膜领域的研究重点之一。如何进一步降低陶瓷膜制备的成本亦是陶瓷膜制备研究领域的重点之一。

本文针对近十年来陶瓷膜领域的众多研究热点,全面评述国内外研究者在制备具有高渗透性、高渗透选择性以及低成本陶瓷膜制备技术等方面的研究进展。

1 高渗透性陶瓷膜制备技术研究

陶瓷膜的渗透性主要取决于其孔隙率、孔曲折因子及孔形态等。造孔剂法及纤维搭建法是当前制备高渗透性陶瓷膜的主流技术。造孔剂法通过加入造孔剂以使孔数量扩大化,从而提高陶瓷膜孔隙率。模板剂法是一类特殊的造孔剂法,其造孔剂具有特定大小及形状以使孔道有序化,亦可提高其孔隙率。纤维搭建法则采用陶瓷纤维作为制膜原料,通过层层搭建纤维孔道以使孔形态多样化,从而实现孔隙率的提高。

1.1 造孔剂法

造孔剂法是提高多孔陶瓷孔隙率的简单又经济的方法,造孔剂可分为无机物和有机物两类。无机造孔剂有碳酸铵、碳酸氢铵和氯化铵等高温可分解的盐类或者无机碳如石墨、煤粉等;有机造孔剂主要包括天然纤维、高分子聚合物,如锯末、淀粉、聚苯乙烯(PS)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)等^[4-6]。

姚爱华等^[7]采用高岭土和氧化铝为原料,原位反应烧结莫来石-刚玉多孔陶瓷,研究表明,当加入 20%的石墨,多孔陶瓷的孔隙率达 50.64%,而未添加石墨制得的孔隙率仅为 29.67%,当石墨加

入量超过 20%后,孔隙率增加量降低,主要是因为过多造孔剂的加入使得样品在烧结过程中收缩量显著增大,部分抵消了由于造孔剂脱除所增加的孔隙率。Liu 等^[8]研究了不同粒径的石墨及其含量对多孔堇青石结合 SiC 陶瓷性能的影响,结果表明,采用平均粒径为 10 μm 的石墨为造孔剂,添加量为 25%时,多孔 SiC 的孔隙率由未添加造孔剂时的 28.07%增大到 44.51%;当石墨粒径从 5 μm 增大至 20 μm ,孔隙率有所增加,但增幅不明显。董国祥等^[9]考察了活性炭的添加量对多孔 Al_2O_3 陶瓷孔径的影响,研究发现,在 1450 $^\circ\text{C}$ 烧结温度下,当活性炭含量从 0 增加至 17%,孔隙率从 36%增大至 45%,而抗弯强度基本保持在 50 MPa;当石墨含量一定时,多孔陶瓷的平均孔径随烧成温度的增加而略有增大,主要是因为活性炭在高温烧结过程中会产生“架桥”现象,促进了孔与孔之间的连接,从而导致这一趋势的发生^[10]。She 等^[11]采用石墨作为造孔剂,研究制备多孔 SiC 陶瓷,当石墨的加入量从 25%提高到 60%,多孔陶瓷孔隙率从 36.4%线性增大至 75.4%。

Collier 等^[12]以 Al_2O_3 ($D_{50}=20 \mu\text{m}$) 为骨料,加入 15%淀粉后,在 1600 $^\circ\text{C}$ 烧结制得多孔陶瓷孔隙率高达 64.6%,平均孔径为 10.1 μm ,纯水渗透通量达 122 $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ (0.1 MPa)。Yang 等^[13]以 Al_2O_3 为骨料 ($D_{50}=4 \mu\text{m}$),加入膨润土为烧结助剂,以玉米淀粉作为造孔剂 ($D_{50}=53 \mu\text{m}$),发现随着淀粉含量的增加, Al_2O_3 支撑体的最大孔径和平均孔径均有所增大,当淀粉含量为 10%时,支撑体的孔隙率和气体渗透系数分别由未添加造孔剂时的 24%和 $1.68 \times 10^{-12} \text{m}^2$ 提高至 38%和 $6.86 \times 10^{-12} \text{m}^2$ 。

1.2 模板剂法

采用规整均一的造孔剂,以有效控制所合成材料的形貌、结构和大小,并制备出孔结构有序、孔径均一、孔隙率大的一系列微孔、介孔和大孔材料的方法称为模板剂法。模板剂法具有丰富的选材和灵活的调节手段,采用模板剂法制备陶瓷膜是目前的一个研究热点。

1.2.1 有机微球作为模板剂 Velev 等^[14]采用胶体晶体作为模板剂首先制备出了三维有序的大孔 SiO_2 材料,通过改变模板剂的粒径,可以制备出孔径范围在 0.15~1 μm 之间的有序大孔 SiO_2 材料,孔隙率达到 78%。Xia 等^[15]以有机 PS 微球为

模板剂, 采用 UV 聚合的方法制备出孔径为 100 nm 的三维有序聚氨酯大孔材料。Sadakane 等^[16]以 PMMA 为模板剂制备出具有三维有序大孔的金属氧化物材料, 其孔隙率范围为 66%~81%。

Zhao 等^[17-18]以 PMMA 为模板剂成孔, 采用共沉积法制备了三维有序大孔 ZrO_2 、 SiO_2 和 Al_2O_3 对称陶瓷膜, 并采用浸浆法制备了非对称 α - Al_2O_3 膜^[19], 其中 ZrO_2 膜的孔隙率达到 60%, SiO_2 膜的孔隙率达到 48.1%。徐建等^[20]以 PS 微球或其自己聚集成的胶体为模板剂, 采用 TiO_2 - SiO_2 溶胶与 PS 球混合旋涂制备出了多孔 TiO_2 - SiO_2 膜, 孔径大小为 200~300 nm。

1.2.2 表面活性剂作为模板剂 由于表面活性剂在溶液中可以形成胶束、微乳、液晶、囊泡等自组装体, 因此常被用作自组装技术中的有机物模板剂。1992 年 Mobil 公司利用表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 为有机大分子模板剂, 首次制备出了有序的介孔分子筛 MCM-41^[21]。这种介孔材料具有多种对称性能的孔道, 孔径在 2~50 nm 的范围内。

Kumar 等^[22]以溴化铵为模板剂, 采用水热合成法分别在孔径 200 nm 和 300 nm 的支撑体上制备介孔 MCM-48 分离膜。发现该分离膜的膜孔径为 2.6 nm, 孔隙率约为 40%, 并且孔道呈现高度有序化分布, 这种结构更有利于膜层分离性能的提高。Choi 等^[23]以 Tween80 为模板剂, 制备了具有梯度孔径结构的 TiO_2 - Al_2O_3 陶瓷膜, 孔径梯度分别为 2~6 nm, 3~8 nm, 5~11 nm, 膜层渗透性能, 对应孔隙率分别达到 46.2%, 56.7%, 69.3%, 膜层的渗透性能大大提高。Zhang 等^[24]以正硅酸乙酯 (TEOS) 为无机前驱物、十六烷基三甲基氯化铵 (CTAC) 为有机模板剂制备了介孔有序无支撑 SiO_2 薄膜和以 Al_2O_3 为支撑体的 SiO_2 分离膜。该膜为膜孔径在 2~3 nm 之间, 并呈单一分布的无支撑有序介孔 SiO_2 膜。王丽^[25]进而研究了通过旋涂法在 Al_2O_3 支撑体上制备介孔 SiO_2 分离膜, SiO_2 分离膜对 N_2 的渗透通量约为 $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ (1 Pa)。

1.3 纤维搭建技术

陶瓷纤维材料由于其纤细的构型, 在成膜过程中纤维可以迅速在支撑体表面搭桥, 显著减少了膜层的内渗^[26], 并且容易得到较高的孔隙率和比表面积, 对膜材料渗透性能的提高具有显著作用^[27]。

王耀明等^[28]用堇青石陶瓷纤维为原料, 通过真空抽滤的方法制备了具有孔梯度的陶瓷微滤膜, 其分离层气孔率达到 60%~70%, 孔径为 5~10 μm 。雷玮等^[29]以 TiO_2 纤维为原料, 通过浸浆法制备出平均膜孔径为 2.6 μm 的陶瓷微滤膜, 其纯水通量是普通颗粒堆积相同孔径膜的两倍。Ke 等^[30-31]以大尺寸的 TiO_2 纤维和小尺寸的勃姆石纤维为原料, 通过旋涂法制备出平均孔径在 50 nm 的陶瓷纤维膜, 对 60 nm 的球形粒子截留率超过 95%, 同时膜的渗透通量在 $900 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 以上。

纤维搭建的膜层通过高孔隙率提高了渗透通量, 但却降低了膜层的强度。因此, 需要通过加强纤维间颈部连接以提高纤维膜的强度。

Fernando 等^[32]在制备对称结构的 Al_2O_3 纤维膜的过程中, 通过加入黏结剂磷酸盐, 促进了纤维接触点的颈部连接, 提高了膜层的强度。Qiu 等^[33]在制备 TiO_2 纤维超滤膜的过程中, 采用 TiO_2 溶胶颗粒实现纤维间的颈部连接, 使其在较低的温度下烧结就具有较好的强度, 避免了在高温烧结过程中纤维断裂和团聚现象的发生。

总之, 采用造孔剂法、模板剂法及纤维搭建技术等能够有效提高陶瓷膜的渗透性能。造孔剂法可以定量控制多孔陶瓷的孔隙率, 通过提高孔隙率以制备具有高渗透性能的多孔陶瓷膜, 但孔径会有所变化。模板剂法已成为制备陶瓷膜的一种新方法, 通过选用不同尺寸大小的模板剂, 在调控膜层孔径的同时, 使其分布窄, 膜层孔隙率相对较高。纤维搭建技术可以获得较高的孔隙率, 但膜层强度有待提高。这些高渗透性能陶瓷膜制备方法都具有其各自的适用性和独特性。

2 高渗透选择性陶瓷膜制备技术研究

渗透选择性主要由膜孔径及其分布决定, 微滤、超滤等陶瓷膜制备技术逐渐成熟, 近年来的研究主要向两个方向发展, 一是开发具有较大孔径的陶瓷膜材料, 用于高温气体除尘^[34-37], 另一方面是研发更小孔径的陶瓷膜材料, 用于纳滤过程, 甚至是气体分离。采用溶胶-凝胶技术进行陶瓷纳滤膜的研究取得了较多进展。

2.1 溶胶-凝胶技术

溶胶-凝胶技术主要是通过调整材料尺寸控制陶瓷分离层的分离精度。溶胶-凝胶法可以制备出

平均粒径几百纳米至几纳米的溶胶,得到的膜层孔径小、孔径分布窄,适用于高渗透选择性的超滤膜和纳滤膜的制备。

Das 等^[38]采用平均粒径 30~40 nm 的颗粒溶胶在 0.1~0.7 μm 孔径范围的支撑体上制备出平均孔径为 10 nm 的 Al_2O_3 超滤膜,可 100% 去除水体中的大肠杆菌。Manjumol 等^[39]采用颗粒溶胶路线制备出平均孔径为 5 nm 的 TiO_2 超滤膜,对平均粒径为 11 nm 的 BSA 截留率高达 98%。Vaccassy 等^[40]采用聚合溶胶路线制备 ZrO_2 超滤膜,对蔗糖 ($M_w = 342 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) 的截留率达 54%,对维生素 B12 ($M_w = 1355 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) 的截留率达 73%。范苏等^[41]利用溶胶-凝胶法在平均孔径为 200 nm 的多通道 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 支撑体上,制备出了 TiO_2 超滤膜,其对葡聚糖的截留分子量为 9000 Da,对染料“直接黑” ($M_w = 909 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) 及退浆废水中聚乙烯醇 ($M_w = 70000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) 的截留率均达到 99% 以上。此外,控制超滤膜的烧成温度可以有效调控超滤膜的分离精度,使其适用于不同的分离和浓缩体系。据行松^[42]采用颗粒溶胶路线制备出 ZrO_2 超滤膜,膜的烧结温度从 1100 $^\circ\text{C}$ 降低到 500 $^\circ\text{C}$,膜的最可几孔径由 50 nm 减小到 20 nm,随着温度的降低分离精度提高。

陶瓷纳滤膜具有更高的分离精度,可用于低聚糖、染料、多价离子等选择性分离。Tsuru 等^[43]通过聚合溶胶路线制备出平均孔径 0.7~2.5 nm 可调控的 TiO_2 纳滤膜,对 PEG 的截留分子量为 500~2000 Da,其中截留分子量为 800 Da 的纳滤膜对 Mg^{2+} 的截留率为 88%,对棉籽糖 ($M_w = 504 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) 的截留率达 99%。Benfer 等^[44]以正丙醇锆为前驱体,采用聚合溶胶路线制备出 ZrO_2 纳滤膜,其对染料“直接红” ($M_w = 990.8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) 的截留率达 99.2%。Tsuru 等^[45]在平均孔径约 1 μm 的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 支撑体上经多次涂覆制备出平均孔径为 1.2 nm 的 TiO_2 膜层,其截留分子量为 600 Da,对 NaCl 的截留率达 60%。漆虹等^[46]通过聚合溶胶路线制备出平均粒径为 1.2 nm TiO_2 溶胶,所制备的 TiO_2 纳滤膜对 PEG 的截留分子量为 890 Da,对 0.025 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 溶液的离子截留率分别达到 96.5% 和 92.8% (pH=4.0, $5 \times 10^5 \text{ Pa}$)。Tsuru 等^[47]采用颗粒溶胶路线制备了一系列不同粒径分布的 $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 复合溶胶,并制备出平均孔径为 2.9、1.6、1.0 nm 的

$\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 复合膜层,所用的溶胶粒径越小,膜的平均孔径越小。Aust 等^[48]通过聚合溶胶路线制备 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 复合纳滤膜,通过调整钛锆前驱体的比例,制备出不同分离精度的纳滤膜,对染料“直接红”的截留率均大于 95%,并且相比较于纯 TiO_2 和 ZrO_2 纳滤膜,具有较高的相转化温度和热稳定性。

2.2 修饰技术

溶胶-凝胶法制备小孔径超滤膜已经商业化,为了进一步提升膜的渗透与分离性能,研究者们也一直研究减小陶瓷膜孔径和改善孔径分布的修饰技术。实现陶瓷膜的修饰可以采用化学气相沉积法、超临界流体沉积技术、原子层沉积技术和表面接枝技术。这些调控孔的手段不仅可以修复可能存在的大孔缺陷,提高膜的稳定性^[49],还可以进一步减小膜的孔径,提高膜的分离精度。

2.2.1 化学气相沉积法修饰陶瓷膜孔径 采用化学气相沉积法 (CVD) 在多孔基底表面沉积硅氧化物或金属氧化物来改善陶瓷膜孔结构以及渗透性能,是一项非常有效的手段^[50]。Labropoulos 等^[51]在 573 K 温度下,采用循环 CVD 的方法,成功地将 SiO_2 膜平均孔径由初始的 1 nm 减小至 0.56 nm。Lin 等^[52]采用 CVD 法对平均孔径为 4 nm 的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷膜进行修饰,制备出厚约 1.5 μm ,孔径范围为 0.4~0.6 nm 的 SiO_2 膜。Fernandes 等^[53]在多孔石英玻璃上通过 CVD 沉积硅烷化的四氯化硅溶液,修饰后的多孔玻璃孔径由初始的 4.4 nm 减小至 2 nm。CVD 的方法一般需要在高温、真空的环境中进行,并且要求前驱物具有一定的挥发性,目前尚处于较多实验室的基础研究阶段。

2.2.2 超临界流体沉积技术修饰陶瓷膜孔径 超临界流体沉积 (supercritical fluid deposition, SCFD) 技术是以超临界流体为溶剂 (如 SC-CO_2),携带陶瓷前驱物沉积在多孔陶瓷的孔隙中,是一种修饰陶瓷膜的路线^[54]。通过降低压力,陶瓷前驱物在超临界流体中的溶解度减小并在孔中沉积下来,从而使陶瓷基体孔径减小。Tatsuda 等^[55]采用四异丙苯氧化钛 (TTIP) 为前驱物,在介孔氧化硅材料中修饰 TiO_2 颗粒,结果表明采用 SC-CO_2 作溶剂时,TTIP 能够渗入平均孔径为 2.3~2.7 nm 的介孔氧化硅材料中,使孔道减小。Brasseur 等^[56]提出采用超临界异丙醇为溶剂,在氧化

铝基底上沉积钛醇盐前驱体,氧化铝基底的孔径由110 nm减小至5 nm。Wang等^[57-58]基于孔径变化的动力学方程、超临界溶液相平衡模型和经典成核理论建立了一套用于描述超临界流体渗透过程的数学模型,并通过实验使 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的孔径分布范围变窄,并将平均孔径由110 nm减小至80 nm。

2.2.3 其他孔径修饰的新技术 原子层沉积技术(ALD)是一种可以将物质以单原子膜形式一层一层地沉积在基底表面的方法。Li等^[59]在平均孔径50 nm基底上通过原子层沉积氧化铝层,通过控制原子层沉积次数来调控膜的平均孔径,在沉积600次后,对BSA的截留率由2.9%升至97.1%。

目前,表面接枝技术较多地用来调节膜材料的表面性质^[60-66],对于具有较小孔径的膜,接枝过程也将改变膜的孔结构,达到减小孔径的目的。陶瓷膜表面一般会吸附水形成羟基团,可以通过接枝有机硅烷的方法在介孔膜表面修饰一层有机分子层。通过调控接枝分子的链长与官能团等特性实现调控孔径大小的目的,以获得特殊的表面性质以适应各种不同需要^[67]。Sah等^[62]发现接枝三甲基氯硅烷可以使多孔基底材料的孔径由2.3 nm降低至2 nm。Faibish等^[64]通过两步反应将PVP接枝在陶瓷超滤膜上,改性后的膜孔径减小了25%~28%,提高了膜的截留性能。

因此,为制备高渗透选择性陶瓷膜必须努力减小膜层颗粒的大小及通过修饰技术进一步减小孔径,并设法获得更窄孔径分布的陶瓷膜,达到更加精细的分离精度。

3 低成本陶瓷膜制备技术研究

相对于有机膜,陶瓷膜的制备成本较高,其应用受到了一定的限制。陶瓷膜的制备成本主要集中在原材料及烧结工艺上,因此,通过添加烧结助剂以降低烧结温度、采用低成本易烧结原料以降低原料成本,以及利用先进的烧结工艺以达到低成本控制已成为陶瓷膜的研究热点。

3.1 低成本易烧结原料降低制备成本

为实现陶瓷膜的低温烧结,降低成本,研究人员常在骨料中加入一些液相型或者固相型烧结助剂,前者如高岭土、钾长石等天然硅酸盐黏土矿物,其在较低的温度便熔融形成液相,在颗粒间毛细管力的作用下润湿并包裹骨料粉体颗粒,并将颗粒黏结起来,辅以多孔陶瓷良好的机械强度;后者

如氧化钛、氧化锆、氧化钇等金属氧化物,能与氧化铝形成多元氧化物固熔物而使烧结温度下降^[68]。

胡锦涛等^[69]以平均粒径22 μm 的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体为骨料,粒径0.5 μm 的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体为烧结助剂,采用聚甲基丙烯酸铵和聚乙烯亚胺将烧结剂均匀包覆在骨料表面,从而在1550 $^\circ\text{C}$ 下实现烧结,低于常规烧结温度1700 $^\circ\text{C}$,多孔陶瓷的机械强度为34.2 MPa,孔隙率为34%,平均孔径为2.34 μm ,纯水通量为205 $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ (1 MPa)。Falamaki等^[70]采用 CaCO_3 作为造孔剂混入烧结助剂制备片式氧化铝多孔支撑体,工业氧化铝($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的质量分数高于96%)的粉体平均粒径为160 μm ,当 CaCO_3 含量为5%时,在1350 $^\circ\text{C}$ 下烧结制得的支撑体孔隙率为41%,抗弯强度25 MPa,此时渗透性最大,这是由于液相烧结使得陶瓷孔道趋于圆柱形,曲折度降低。Wang等^[71]以大颗粒高纯氧化铝粉体($D_{50} = 17.5 \mu\text{m}$)为原料,加入5%亚微米级的金红石型钛白粉作为烧结助剂,在1400 $^\circ\text{C}$ 保温4 h烧结,支撑体平均孔径为2.2 μm ,抗弯强度55 MPa,经过NaOH溶液处理后,强度仍能维持在50 MPa。

廉价的天然非金属矿物高岭土、工业用的莫来石、工业废弃物粉煤灰等也被用作膜材料,以实现陶瓷膜的低成本化制备^[72-74]。Almandoz等^[75]以高岭土、石英、氧化铝和碳酸钙为原料在1200~1300 $^\circ\text{C}$ 烧结后制备出无支撑的板状微滤膜。Majjoui等^[76]采用珍珠岩(主要成分为 SiO_2 和 Al_2O_3)制备平板膜支撑体,当烧结温度为1000 $^\circ\text{C}$,支撑体孔径为6.64 μm ,孔隙率41.8%,纯水渗透通量为1797 $\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ (0.1 MPa),支撑体在1 mol $\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HNO_3 和NaOH(80 $^\circ\text{C}$)溶液中静置7天后质量损失分别为0.2%和6%,说明支撑体有较好的耐酸腐蚀性能。Dong等^[77]以粉煤灰为膜层材料,采用喷涂法在堇青石管式支撑体上制备微滤膜,烧结后膜层主要为堇青石和莫来石相,随烧结温度的提高,膜层平均孔径增大且分布变宽,主要是因为较高温度时,在液相烧结的作用下,颗粒尺寸增大使得大孔形成,小孔消失,在1150 $^\circ\text{C}$ 下烧结,支撑体的平均孔径为5 μm ,孔隙率达54%。

3.2 烧结工艺降低制备成本

为了获得多层非对称结构,多孔陶瓷膜必须经过多次烧结,造成烧结工艺周期长、能耗高,这已

成为陶瓷膜成本难下降的关键制约瓶颈。为了解决这一难题,除了上述采用烧结助剂或采用易烧结材料以降低烧结温度外,减少烧结时间或缩短制备周期也可以达到降低烧结工艺成本的目的。

在减少烧结时间方面,一些研究者采用快速烧结技术以显著缩短烧结时间从而降低烧结成本,其中微波烧结技术是较多采用的方法。该技术是一种非接触技术,热通过电磁波的形式传递,可直达材料内部,最大限度地减少了烧结的不均匀性,可在缩短烧结时间的同时,降低烧结温度^[78]。微波技术大多用于制备几近致密的陶瓷复合物,如 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ^[79]、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ^[80]等,同时由于其可改善材料组织、提高材料性能,亦可用于多孔陶瓷复合物的制备。Oh等^[81]采用微波烧结技术制备多孔 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 陶瓷,结果显示,相比于传统烧结技术,其具有更高的弹性模量及断裂强度,机械强度显著增强。

在缩短烧结周期方面,一些研究者借鉴低温共烧陶瓷技术在多层结构陶瓷元器件封装领域的成功应用,提出采用共烧结技术来减少烧结次数,从而降低烧结成本。Feng等^[82-83]采用在刚性支撑体将过渡层和分离层共烧结从而实现双层 Al_2O_3 微滤膜的制备后,又进一步制备出 ZrO_2 及 Al_2O_3 微滤膜。Qiu等^[33]以 TiO_2 陶瓷纤维作为过渡层材料、 TiO_2 溶胶作为分离层材料,通过将分离层材料掺杂入过渡层以实现共烧结,从而制备出具有高通量、高分离选择性的 TiO_2 超滤膜,同时解决了 TiO_2 陶瓷纤维成膜结合强度较差的缺点。Dong等^[84]以两种低成本的、具有较小的烧结收缩差异的工业级堇青石粉体为原料,采用共烧结技术制备出双层高质量堇青石微滤膜,平均孔径分别为 $1.55\ \mu\text{m}$ 和 $2.17\ \mu\text{m}$ 。

综上所述,低成本陶瓷膜制备技术主要是基于采用低廉的陶瓷膜制备原材料、通过添加烧结助剂和优化烧结条件等方面来考虑,为推进陶瓷膜大规模工业化应用奠定良好的基础,但其在强酸强碱等苛刻环境中的应用稳定性尚需更深入的考察。

4 结束语

多孔陶瓷膜制备技术研究以提高陶瓷膜整体性能为导向,通过对陶瓷膜微结构的调控,实现陶瓷膜制备技术的突破。经过多年的发展,现已形成以固态粒子烧结技术、溶胶-凝胶技术等传统陶瓷膜

制备技术为基础,造孔剂法、模板剂法、修饰技术等陶瓷膜制备新技术蓬勃发展的新态势。这些方法互相借鉴互相融合,对提高膜性能,降低膜的制造成本起到了促进作用,在很大程度上也进一步促进了对膜制备过程的定量控制,正因为如此,陶瓷膜制备技术已从经验为主推进到定量控制的水平,推动了陶瓷膜产品的工业化发展。

未来陶瓷膜领域的发展趋势将集中在以下5个方面:(1)进一步提高陶瓷膜材料的分离精度及其分离稳定性,使其在液体分离领域实现纳滤级别的连续高效运行,在气体分离领域实现多组分气体的高效分离;(2)研制具有大孔径及高孔隙率的耐高温陶瓷分离膜材料,使其在资源的高效利用及环境保护等领域实现高温气固分离过程的长期稳定运行;(3)实现陶瓷膜表面性质的调控,通过改变其表面亲疏水性及荷电性、生物兼容性等以拓展陶瓷膜的应用领域;(4)实现陶瓷膜的低成本化生产,结合构建面向应用过程的膜材料设计与制备方法,解决陶瓷膜推广应用的瓶颈问题;(5)研制耐强酸强碱等苛刻体系的膜材料,提高膜材料分离性能的稳定性,拓展其在过程工业的应用范围。

多孔陶瓷膜制备技术研究必将进一步引领和推动陶瓷膜技术及产业的发展,进而实现制备技术从理论到应用的转化。早日攻克困扰陶瓷膜技术发展的热点及瓶颈性难点,将缓解过程工业面临的资源、能源与环境的瓶颈压力。

References

- [1] Pabby A K, Rizvi S S H, Sastre A M. Handbook of Membrane Separations: Chemical, Pharmaceutical, Food, and Biotechnological Applications [M]. New York: CRC Press, 2008
- [2] Xu Nanping (徐南平). Development status and prospect of inorganic membranes [J]. *Progress in Chemical Engineering* (化工进展), 2000, 4: 5-9
- [3] Christian G G, Anne C J, André A. Design of nanosized structures in sol-gel derived porous solids. Applications in catalyst and inorganic membrane preparation [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 1999, 9: 55-65
- [4] Lyckfeldt O, Ferreira J M F. Processing of porous ceramics by 'starch consolidation' [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 1998, 18 (2): 131-140
- [5] Liu Youzhi (刘有智), Gu Lei (谷磊), Shen Hongyan (申红艳), Fan Guangyou (樊光友). Effect of pore-forming agent on properties of Al_2O_3 support [J]. *Membrane Science and Technology* (膜科学与技术), 2008, 28 (6): 34-37
- [6] Bhattacharjee S, Besra, L, Singh, B P. Effect of additives

- on the microstructure of porous alumina [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2007, 27 (1): 47-52
- [7] Yao Aihua (姚爱华), Yu Baohai (于宝海), Yang Ke (杨柯), Wang Ruoding (王若钉). Fabrication and properties of mullite-alumina ceramic support [J]. *Rare Metal Materials and Engineering (稀有金属材料与工程)*, 2005, 34: 255-258
- [8] Liu S F, Zeng Y P, Jiang D L. Fabrication and characterization of cordierite-bonded porous SiC ceramics [J]. *Ceramics International*, 2009, 35 (2): 597-602
- [9] Dong Guoxiang (董国祥), Qi Hong (漆虹), Xu Nanping (徐南平). Effect of active carbon doping on structure and property of porous alumina support [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society (硅酸盐学报)*, 2012, 40 (6): 844-850
- [10] Gregorová E, Pabst W. Porosity and pore size control in starch consolidation casting of oxide ceramics-achievements and problems [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2007, 27 (2/3): 669-672
- [11] She J H, Deng Z Y, Daniel J, Ohji T. Oxidation bonding of porous silicon carbide ceramics [J]. *Journal of Materials Science*, 2002, 37 (17): 3615-3622
- [12] Collier A K, Liu W, Wang J G, Williams J M. Alpha-alumina inorganic membrane support and method of making the same [P]: US, 20110045971, 2011-02-24
- [13] Yang G C C, Tsai C M. Effects of starch addition on characteristics of tubular porous ceramic membrane substrates [J]. *Desalination*, 2008, 233 (1/2/3): 129-136
- [14] Velez O D, Jede T A, Lobo R F, Lenhoff A M. Microstructured porous silica obtained via colloidal crystal templates [J]. *Chemistry of Materials*, 1998, 10 (11): 3597-3602
- [15] Park S H, Xia Y N. Macroporous membranes with highly ordered and three-dimensionally interconnected spherical pores [J]. *Advanced Materials*, 1998, 10 (13): 1045-1048
- [16] Sadakane M, Horiuchi T, Kato N, Takahashi C, Ueda W. Facile preparation of three-dimensionally ordered macroporous alumina, iron oxide, chromium oxide, manganese oxide, and their mixed-metal oxides with high porosity [J]. *Chemistry of Materials*, 2007, 19 (23): 5779-5785
- [17] Zhao K, Fan Y Q, Xu N P. Preparation of three dimensionally ordered macroporous SiO₂ membranes with controllable pore size [J]. *Chemistry Letters*, 2007, 36 (3): 464-465
- [18] Zhao K, Fan Y Q, Wang R, Xu N P. Preparation of closed macroporous Al₂O₃ membranes with a three dimensionally ordered structure [J]. *Chemistry Letters*, 2008, 37 (4): 420-421
- [19] Xu Nanping (徐南平), Fan Yiqun (范益群), Zhao Kui (赵魁). One method for preparing ceramic microfiltration [P]: CN, 2005100386951.3, 2006-12-06
- [20] Xu Jian (徐建), Xiang Weidong (向卫东), Hu Futao (胡富陶). Preparation of monodisperse polystyrene spheres and inorganic porous films [J]. *Rare Metal Materials and Engineering (稀有金属材料与工程)*, 2008, 37 (2): 196-200
- [21] Beck J S, Vartuli J C, Both W J. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1992, 114 (24/25): 10834-10843
- [22] Kumar P, Ida J, Kim S, Gulians V V, Lin J Y S. Ordered mesoporous membranes: effects of support and surfactant removal conditions on membrane quality [J]. *Journal of Membrane Science*, 2006, 279 (1/2): 539-547
- [23] Choi H, Sofranko A C, Dionysiou D D. Nanocrystalline TiO₂ photocatalytic membranes with a hierarchical mesoporous multilayer structure: synthesis, characterization, and multifunction [J]. *Advanced Functional Materials*, 2006, 16 (8): 1067-1074
- [24] Zhang J L, Li W, Meng X K, Wang L, Zhu L. Synthesis of mesoporous silica membranes oriented by self-assembles of surfactants [J]. *Journal of Membrane Science*, 2003, 222 (1/2): 219-224
- [25] Wang Li (王丽). Template synthesis of ordered mesoporous silica membranes and characterization of membrane performance [D]. Tianjin: Tianjin University, 2003
- [26] Lei Wei (雷玮). The study on composite microporous membrane prepared with TiO₂ ceramic fibers [D]. Nanjing: Nanjing University of Technology, 2008
- [27] Ke X B, Zheng Z F, Liu H W, Zhu H Y, Gao X P, Zhang L X, Xu N P, Wang H T, Zhao H J, Shi J, Ratnac K R. High-flux ceramic membranes with a nanomesh of metal oxide nanofibers [J]. *Journal of Physical Chemistry. B*, 2008, 112: 5000-5006
- [28] Wang Yaoming (王耀明), Xue Youxiang (薛友祥), Meng Xianqian (孟宪谦), Zhu Shu (朱姝), Zhang Lianmeng (张联盟). The study on the performance of filtering tube of ceramic composite with pore-gradient structure [J]. *Ceramic (陶瓷)*, 2006, 10: 35-39
- [29] Lei Wei (雷玮), Fan Yiqun (范益群). Effect of sintering temperature on microfiltration membrane prepared with TiO₂ ceramic-fiber [J]. *Membrane Science and Technology (膜科学与技术)*, 2009, 29 (5): 54-57
- [30] Ke X B, Zhu H Y, Gao X P, Liu J W, Zheng Z F. High-performance ceramic membranes with a separation layer of metal oxide nanofibers [J]. *Advanced Materials*, 2007, 19 (6): 785-790
- [31] Ke X B, Zheng Z F, Zhu H Y, Zhang L X, Gao X P. Metal oxide nanofibres membranes assembled by spin-coating method [J]. *Desalination*, 2009, 236 (1/2/3): 1-7
- [32] Fernando J A, Chung D D L. Improving an alumina fiber filter membrane for hot gas filtration using an acid phosphate binder [J]. *Journal of Materials Science*, 2001, 36 (21): 5079-5085
- [33] Qiu M H, Fan S, Cai Y Y, Fan Y Q, Xu N P. Co-sintering synthesis of bi-layer titania ultrafiltration membranes with intermediate layer of sol-coated nanofibers [J]. *Journal of Membrane Science*, 2010, 365 (1/2): 225-231

- [34] Pastila P, Helanti V, Nikkilä A P, Mäntylä T. Environmental effects on microstructure and strength of SiC-based hot gas filters [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2001, 21 (9): 1261-1268
- [35] Li J F, Lin H, Li J B. Factors that influence the flexural strength of SiC-based porous ceramics used for hot gas filter support [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2011, 31 (5): 825-831
- [36] Ding S Q, Zeng Y P, Jiang D L. *In-situ* reaction bonding of porous SiC ceramics [J]. *Materials Characterization*, 2008, 59: 140-143
- [37] Ren Xiangjun (任祥军). Preparation of porous ceramic membranes and their application in hot gas-solid separation [D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2005
- [38] Das N, Maiti H S. Ceramic membrane by tape casting and sol-gel coating for microfiltration and ultrafiltration application [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2009, 70 (11): 1395-1400
- [39] Manjumol K A, Shajesh P, Baijua K V, Warriar K G K. An 'eco-friendly' all aqueous sol gel process for multifunctional ultrafiltration membrane on porous tubular alumina substrate [J]. *Journal of Membrane Science*, 2011, 375 (1/2): 134-140
- [40] Vacassy R, Guizard C, Thoraval V, Cot L. Synthesis and characterization of microporous zirconia powders: application in nanofilters and nanofiltration characteristics [J]. *Journal of Membrane Science*, 1997, 132: 109-118
- [41] Fan Su (范苏), Qiu Minghui (邱鸣慧), Zhou Xing (周邢), Fan Yiqun (范益群). Preparation of multichannel TiO₂ ultrafiltration membrane and its application in dyeing wastewater [J]. *Journal of Nanjing University of Technology* (南京工业大学学报), 2011, 33 (1): 44-47
- [42] Ju Xingsong (琚行松). Preparation of zirconia ultrafiltration membrane and studies on the correlative fundamental technologies [D]. Nanjing: Nanjing University of Chemical Technology, 2000
- [43] Tsuru T, Ogawa K, Kanezashi M, Yoshioka T. Permeation characteristics of electrolytes and neutral solutes through titania nanofiltration membranes at high temperatures [J]. *Langmuir*, 2010, 26 (13): 10897-10905
- [44] Benfer S, Popp U, Richter H, Siewert C, Tomandl G. Development and characterization of ceramic nanofiltration membrane [J]. *Separation and Purification Technology*, 2001, 22/23: 231-237
- [45] Tsuru T, Hironaka D, Yoshioka T, Asaeda M. Titania membranes for liquid phase separation: effect of surface charge on flux [J]. *Separation and Purification Technology*, 2001, 25: 307-314
- [46] Qi Hong (漆虹), Li Shida (李世大), Jiang Xiaoluo (江晓骆), Han Jing (韩静). Preparation and ions retention properties of TiO₂ nanofiltration membranes [J]. *Journal of Inorganic Materials* (无机材料学报), 2011, 26 (3): 305-310
- [47] Tsuru T, Wada S, Izumi S, Asaeda M. Silica-zirconia membranes for nanofiltration [J]. *Journal of Membrane Science*, 1998, 149: 127-135
- [48] Aust U, Benfer S, Dietze M, Rost A, Tomandl G. Development of microporous ceramic membranes in the system TiO₂/ZrO₂ [J]. *Journal of Membrane Science*, 2006, 281 (1/2): 463-471
- [49] Lin Y S. A theoretical analysis on pore size change of porous ceramic membranes after modification [J]. *Journal of Membrane Science*, 1993, 79 (1): 55-64
- [50] Xomeritakis G, Lin Y S. Chemical vapor deposition of solid oxides in porous media for ceramic membrane preparation. Comparison of experimental results with semianalytical solutions [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 1994, 33 (11): 2607-2617
- [51] Labropoulos A I, Romano G E, Karanikolos G N, Katsaros F K, Kakizis N K, Kanellopoulos N K. Comparative study of the rate and locality of silica deposition during the CVD treatment of porous membranes with TEOS and TMOS [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2009, 120 (1/2): 177-185
- [52] Lin C L, Flowers D L, Liu P K T. Characterization of ceramic membranes (II): Modified commercial membranes with pore size under 40 Å [J]. *Journal of Membrane Science*, 1994, 92 (1): 45-58
- [53] Fernandes N E, Gavalas G R. Gas transport in porous Vycor glass subjected to gradual pore narrowing [J]. *Chemical Engineering Science*, 1998, 53 (5): 1049-1058
- [54] Sarrade S, Guizard C, Rios G M. New applications of supercritical fluids and supercritical fluids processes in separation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2003, 32 (1/2/3): 57-63
- [55] Tatsuda N, Fukushima Y, Wakayama H. Penetration of titanium tetraisopropoxide into mesoporous silica using supercritical carbon dioxide [J]. *Chemistry of Materials*, 2004, 16 (9): 1799-1805
- [56] Brasseur T J, Chhor K, Jestin P, Pommier C. Ceramic membrane elaboration using supercritical fluid [J]. *Materials Research Bulletin*, 1999, 34 (12/13): 2013-2025
- [57] Wang Zhaohui (汪朝晖), Dong Junhang (董军航), Xu Nanping (徐南平), Shi Jun (时钧). Process analysis and simulation on supercritical solution infiltration in ceramic membrane [J]. *Journal of Nanjing University of Chemical Technology* (南京化工大学学报), 1998, 20 (4): 18-24
- [58] Wang Z H, Dong J H, Xu N P, Shi J. Pore modification using the supercritical solution infiltration method [J]. *AIChE Journal*, 1997, 43 (9): 2359-2367
- [59] Li F B, Yang Y, Fan Y Q, Xing W H, Wang Y. Modification of ceramic membranes for pore structure tailoring: the atomic layer deposition route [J]. *Journal of Membrane Science*, 2012, 397: 17-23
- [60] van Gestel T, van der Burggen B, Buekenhoudt A, Dotremont C, Luyten J, Vandecasteele C, Maes G. Surface modification of γ -Al₂O₃/TiO₂ multilayer membranes for applications in non-polar organic solvents [J]. *Journal of Membrane Science*, 2003, 224 (1/2): 3-10

- [61] Singh R P, Way J D, Dec S F. Silane modified inorganic membranes; effects of silane surface structure [J]. *Journal of Membrane Science*, 2005, **259** (1/2): 34-46
- [62] Sah A, Castricum H L, Blik A, Blank D H A, Elshof J E. Hydrophobic modification of γ -alumina membranes with organochlorosilanes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2004, **243** (1/2): 125-132
- [63] Leger C, Lira H D L, Paterson R. Preparation and properties of surface modified ceramic membranes (II): Gas and liquid permeabilities of 5 nm alumina membranes modified by a monolayer of bound polydimethylsiloxane (PDMS) silicone oil [J]. *Journal of Membrane Science*, 1996, **120** (1): 135-146
- [64] Faibish R S, Cohen Y. Fouling-resistant ceramic-supported polymer membranes for ultrafiltration of oil-in-water microemulsions [J]. *Journal of Membrane Science*, 2001, **185** (2): 129-143
- [65] Rovira B M, Giralt F, Cohen Y. Protein adsorption onto zirconia modified with terminally grafted polyvinylpyrrolidone [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2001, **235** (1): 70-79
- [66] Khemakhem S, Amar R B. Grafting of fluoroalkylsilanes on microfiltration Tunisian clay membrane [J]. *Ceramics International*, 2011, **37** (8): 3323-3328
- [67] Lin Y S, Burggraaf A J. Experimental studies on pore size change of porous ceramic membranes after modification [J]. *Journal of Membrane Science*, 1993, **79** (1): 65-82
- [68] Dong Guoxiang (董国祥). Preparation and characterization of macroporous ceramic membrane supports with high porosity [D]. Nanjing: Nanjing University of Technology, 2012
- [69] Hu Jimeng (胡锦涛), Qi Hong (漆虹), Fan Yiqun (范益群), Xing Weihong (邢卫红). Porous ceramic support of coated alumina prepared by low-temperature sintering [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society* (硅酸盐学报), 2009, **37** (11): 1818-1823
- [70] Falamaki C, Naimi M, Aghaie A. Dual behavior of CaCO_3 as a porosifier and sintering aid in the manufacture of alumina membrane/catalyst supports [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2004, **24** (10/11): 3195-3201
- [71] Wang Y H, Zhang Y, Liu X Q, Meng G Y. Microstructure control of ceramic membrane support from corundum-rutile powder mixture [J]. *Powder Technology*, 2006, **168** (3): 125-133
- [72] Vasanth D, Pugazhenti G, Uppaluri R. Fabrication and properties of low cost ceramic microfiltration membranes for separation of oil and bacteria from its solution [J]. *Journal of Membrane Science*, 2011, **379** (1/2): 154-163
- [73] Dong Y C, Hampshire S, Zhou J E, Ji Z L, Wang J D, Meng G Y. Sintering and characterization of flyash-based mullite with MgO addition [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2011, **31** (5): 687-695
- [74] Fang J, Qin G T, Wei W, Zhao X Q. Preparation and characterization of tubular supported ceramic microfiltration membranes from fly ash [J]. *Separation and Purification Technology*, 2011, **80** (3): 585-591
- [75] Almandoz M C, Marchese J, Prádanos P, Palacio L, Hernández A. Preparation and characterization of non-supported microfiltration membranes from aluminosilicates [J]. *Journal of Membrane Science*, 2004, **241** (1): 95-103
- [76] Majouli A, Younssi S A, Tahiri S, Albizane A, Loukili H, Belhaj M. Characterization of flat membrane support elaborated from local Moroccan Perlite [J]. *Desalination*, 2011, **277** (1/2/3): 61-66
- [77] Dong Y C, Liu X Q, Ma Q L, Meng G Y. Preparation of cordierite-based porous ceramic micro-filtration membranes using waste fly ash as the main raw materials [J]. *Journal of Membrane Science*, 2006, **285** (1/2): 173-181
- [78] Kingman S W. Recent developments in microwave processing of minerals [J]. *International Materials Reviews*, 2006, **51** (1): 1-12
- [79] Menezes R R, Kiminamb R H G A. Microwave sintering of alumina-zirconia nanocomposites [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2008, **203** (1/2/3): 513-517
- [80] Biana H, Yang Y, Wang Y, Tian W, Jiang H, Hu Z, Yu W. Alumina-titania ceramics prepared by microwave sintering and conventional pressure-less sintering [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, **525**: 63-67
- [81] Oh S T, Tajima K I, Ando M, Ohji T. Fabrication of porous Al_2O_3 by microwave sintering and its properties [J]. *Materials Letters*, 2001, **48**: 215-218
- [82] Feng J, Fan Y Q, Qi H, Xu N P. Co-sintering synthesis of tubular bilayer alumina membrane [J]. *Journal of Membrane Science*, 2007, **288** (1/2): 20-27
- [83] Feng J, Qiu M H, Fan Y Q, Xu N P. The effect of membrane thickness on the co-sintering process of bi-layer $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ membrane [J]. *Journal of Membrane Science*, 2007, **305**: 20-26
- [84] Dong Y C, Lin B, Wang S L, Xie K, Fang D R, Zhang X Z, Ding H P, Liu X P, Meng G Y. Cost-effective tubular cordierite micro-filtration membranes processed by co-sintering [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, **477** (1/2): 35-40