

多孔 α - Al_2O_3 基陶瓷片状载体的制备与性能

陈圣博¹, 刘旭光¹, 张宝泉^{1,2}

(1. 青岛科技大学 材料学院, 青岛 266042; 2. 天津大学 化学工程国家重点实验室, 天津 300072)

摘 要: 采用干压成型法制备了多孔 α - Al_2O_3 基陶瓷片, 研究了烧结温度和掺杂 SiO_2 对其结构、形貌和性能的影响。提高烧结温度能增加 α - Al_2O_3 基陶瓷片的抗压强度, 但收缩率也会随之增大。最佳烧结温度为 1180°C , 收缩率小于 0.5%, 抗压强度大于 80 MPa。当掺杂 SiO_2 粉体后, 陶瓷片中的无定形 SiO_2 在烧结过程中晶化形成方石英, 能够促进 α - Al_2O_3 陶瓷片的烧结。当 SiO_2 含量为 12wt%, 并在 1180°C 下烧结时, 陶瓷片的收缩率仅为 1.2%, 抗压强度大于 110 MPa。与 α - Al_2O_3 陶瓷片相比, 其孔径更小但孔径分布更宽。研究表明, α - Al_2O_3 和 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷片均具有良好的分子筛膜生长活性。但由于载体具有不同的物化性质, 所制备的 ZSM-5 分子筛膜具有不同的形貌和尺寸。

关 键 词: 多孔氧化铝陶瓷; 收缩率; 抗压强度; 分子筛膜

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Preparation and Properties of Porous α - Al_2O_3 Based Ceramic Disk Substrates

CHEN Sheng-Bo¹, LIU Xu-Guang¹, ZHANG Bao-Quan^{1,2}

(1. College of Materials Science and Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China; 2. State Key Laboratory of Chemical Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: Porous α - Al_2O_3 based ceramics disks were prepared by dry pressure molding method. Influences of sintering temperature and SiO_2 dopant on the structure, morphology and properties were investigated. It was founded that compressive strength and shrinkage ratio of α - Al_2O_3 ceramic disk both increased with increasing sintering temperature. The shrinkage ratio and compressive strength was less than 0.5% and stronger than 80 MPa, respectively, while the optimum sintering temperature was chosen to be 1180°C . The sintering of α - Al_2O_3 ceramic disk would be enhanced by doping SiO_2 , which crystallized into cristobalite phase from an amorphous phase during the sintering process. α - Al_2O_3 ceramic disk doped with 12wt% SiO_2 sintered at 1180°C exhibited a stronger compressive strength (110 MPa) and a shrinkage ratio of 1.2%. The ceramic disk possessed a smaller pore size but a wider pore size distribution than that of the pure α - Al_2O_3 ceramic disk. It was demonstrated that both α - Al_2O_3 and SiO_2 doped α - Al_2O_3 ceramic disk substrates were favorable for the growth of ZSM-5 zeolite membranes. However, these ZSM-5 zeolite membranes showed different morphologies and crystal sizes, due to the difference in physicochemical properties of substrates.

Key words: porous Al_2O_3 ceramics; shrinkage ratio; compressive strength; zeolite membrane

分子筛膜是一种新型的功能陶瓷薄膜材料, 表现出优异的分选性能, 因此具有重要的研究意义^[1]。

在应用过程中, 多孔载体为分子筛膜提供机械强度, 起支撑或负载的作用。常见的多孔载体有多孔金属

收稿日期: 2012-07-15; 收到修改稿日期: 2012-09-24

基金项目: 国家自然科学基金(21136008)山东省泰山学者建设项目(ts20081119)

National Natural Science Foundation of China (21136008); Taishan Scholars Project of Shandong Province (ts20081119)

作者简介: 陈圣博(1984-), 男, 硕士研究生. E-mail: shenbo.chen625@gmail.com

通讯作者: 刘旭光, 讲师. E-mail: liuxuguang@qust.edu.cn; 张宝泉, 教授. E-mail: bqzhang@tju.edu.cn

(如不锈钢^[2])、多孔陶瓷(如氧化铝^[3]、氧化硅^[4])、炭^[5]等。多孔载体的性质是分子筛膜的结构和性能的主要影响因素之一。董强等^[6]比较了 α - Al_2O_3 、 ZrO_2 及 TiO_2 三种载体对 NaA 型沸石分子筛膜形成的影响, 研究发现 TiO_2 的性质优于 ZrO_2 和 α - Al_2O_3 , 在 TiO_2 载体上形成的分子筛膜连续、没有裂纹。Bernal 等^[7]采用二次生长法制备了 MFI 型分子筛膜, 以不锈钢管为载体的分子筛膜对正丁烷/异丁烷混合物的分离因子为 15~30, 而在 α - Al_2O_3 管上合成的分子筛膜的分离因子为 30~50。实际上, 分子筛膜的制备过程是通过分子筛-载体界面生长, 形成异质多晶薄膜结构, 因此, 载体性质将影响分子筛膜结构与性能。

工业过程常用的管式载体通常采用挤出成型方式制备^[8], 实验室研究通常采用易于制备的片状载体, 最常用的是 α - Al_2O_3 多孔陶瓷片。它可用于支撑 MFI 型分子筛膜^[9]、磷酸铝分子筛膜^[10-11]等。 α - Al_2O_3 多孔陶瓷片主要采用干压成型, 烧结制备, 采用该方法制备的陶瓷片收缩率与机械强度还有待改进。通常情况下, 提高烧结温度可以提高陶瓷片的机械强度, 但其收缩率明显增加, 两者总是相矛盾。本工作分别研究了烧结温度和掺杂 SiO_2 对 α - Al_2O_3 陶瓷片结构与性能的影响, 探索出优化的制备条件, 并考察了多孔 α - Al_2O_3 基陶瓷片上 ZSM-5 型分子筛膜的生长活性。

1 实验方法

1.1 实验原料

超细 α - Al_2O_3 粉体, A 型, $D_{50}<0.7\ \mu\text{m}$, 开封市高达新型耐火材料厂; SiO_2 粉体, 工业纯, 青岛川一硅藻土有限公司; TEOS($\geq 99.0\%$), Aldrich; TPAOH(25%), 分析纯, 天津市光复精细化工研究所。

1.2 α - Al_2O_3 基多孔陶瓷片的制备

采用干压成型法在电动压片机(YY6322 型, 天津市科器高新技术公司生产)上制备 α - Al_2O_3 基多孔陶瓷片, 制备过程如下:超细 α -氧化铝粉体与超纯水按质量比 10:2 的比例混合均匀, 制成坯料。然后在 2 MPa 下对坯料进行加压造粒, 保压 1 min, 脱模、研碎、过筛得 187.5~630.0 μm 的坯粒。在 10 MPa 下对坯粒进行双向加压成型, 保压 2 min, 得到陶瓷片坯体。坯体在室温下阴干 24 h 后, 按图 1 所示的烧结程序, 分别在 850 $^\circ\text{C}$ 、1080 $^\circ\text{C}$ 、1180 $^\circ\text{C}$ 和 1280 $^\circ\text{C}$ 下烧结, 得到尺寸约 $\phi 20\ \text{mm} \times 3\ \text{mm}$ 的 α - Al_2O_3 基多孔陶瓷片, 并将其命名为 Al_2O_3 -(850、1080、

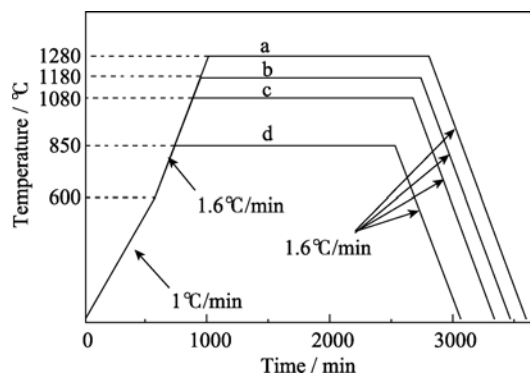


图 1 多孔 α - Al_2O_3 基陶瓷片的烧结升温程序

Fig. 1 Dependence of temperature on time during sintering porous α - Al_2O_3 based ceramic disks

1180、1280)。

掺杂 SiO_2 的 α - Al_2O_3 基多孔陶瓷片的制备过程与之类似, 将 SiO_2 粉体、 α - Al_2O_3 粉体与水混合均匀后, 再造粒、成型和烧结, 并将所制备的陶瓷片命名为 $x\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -1180, 其中 x 表示陶瓷片中 SiO_2 的质量百分比。

1.3 ZSM-5 型分子筛膜的制备

采用文献[12]报道的方法合成 ZSM-5 型分子筛膜, 其中物料的摩尔比为 $n(\text{TEOS}) : n(\text{TPAOH}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 0.2 : 1.0 : 25$, 175 $^\circ\text{C}$ 下晶化 2 d。

1.4 样品的表征方法

采用 X 射线衍射仪(日本理学, D/MAX-2500/PC 型)分析陶瓷片及分子筛膜的物相组成, 选用 $\text{CuK}\alpha$ 靶, 管电压 40 kV, 管电流 100 mA, 步长 0.02 $^\circ$ 。采用比表面与孔隙度分析仪(NOVE 1000e 型)测定陶瓷片的 N_2 吸附/脱附等温线, 用 BET 法计算比表面积。陶瓷片的孔径分布用压汞仪(AutoPore IV 9500 型)测定。陶瓷片及分子筛膜的微观形貌用环境扫描电子显微镜(XL30ESEM 型)观察。用游标卡尺测量坯体和陶瓷片的直径, 考虑到测量时的重复性因素, 陶瓷片的直径取 5 次测量值的平均值, 收缩率=(坯体直径-陶瓷片直径)/坯体直径, 其中坯体直径为 20.1 mm。在 WE-300B 型液压式万能材料试验机上对陶瓷片进行抗压强度测试, 试样尺寸为 $\phi 20\ \text{mm} \times 15\ \text{mm}$ (5 个陶瓷片重叠堆积后的尺寸), 以其中某个陶瓷片开始断裂时所施加的压强作为抗压强度, 测量误差为 $\pm 2\ \text{MPa}$ 。

2 结果与讨论

2.1 烧结温度对 α - Al_2O_3 基多孔陶瓷片的影响

XRD 分析结果表明具有稳定晶型的 α - Al_2O_3 在烧结过程中没有发生相变(图 2)。从图 3(a)~(b)可以

看出, α - Al_2O_3 粉体由不规则形状的薄片和颗粒组成, 小于 $0.5\ \mu\text{m}$ 的颗粒较多。 Al_2O_3 -1180 的表面比较平整, 没有出现明显的凹陷(图 3(c)、(d))。陶瓷片中 α - Al_2O_3 薄片的尺寸集中在 $2\sim 6\ \mu\text{m}$, 很少有小于 $0.5\ \mu\text{m}$ 的薄片, 这表明烧结过程中 α - Al_2O_3 粉体发生了晶粒长大。

从图 3(e-f)可观察到, Al_2O_3 -1180 中存在 α - Al_2O_3 薄片的架桥现象, 形成堆积孔隙。它的 N_2 吸附/脱附等温线为典型 III 型等温线(图 4), 说明其具有大孔结构。 Al_2O_3 -1080 和 Al_2O_3 -1280 的吸附等温线均与

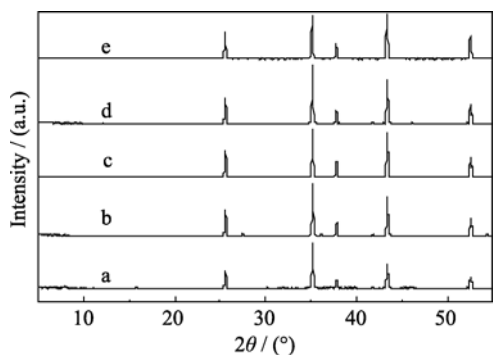


图 2 α - Al_2O_3 粉体(a)和不同温度烧结(b: 850°C ; c: 1080°C ; d: 1180°C ; e: 1280°C)制备的 α - Al_2O_3 陶瓷片的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of α - Al_2O_3 powder(a) and α - Al_2O_3 ceramic disks sintered at 850°C (b), 1080°C (c), 1180°C (d) and 1280°C (e)

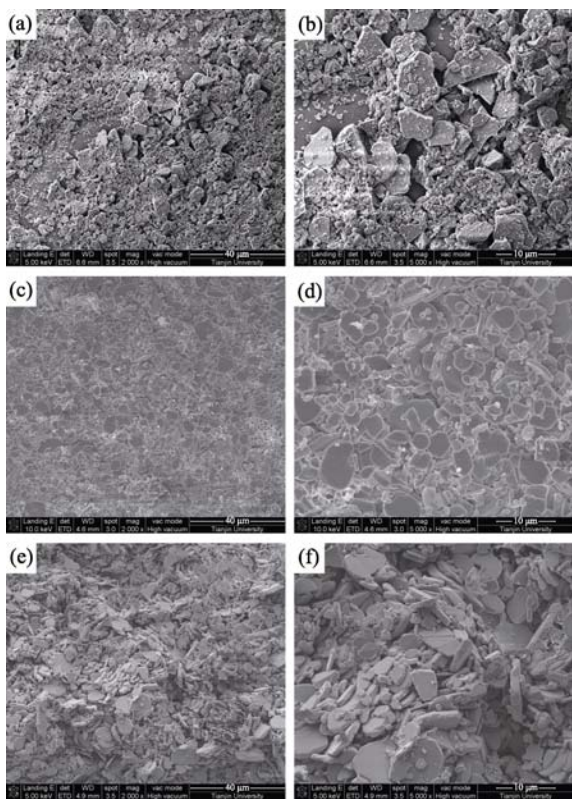


图 3 超细 α - Al_2O_3 (a,b)粉体和 Al_2O_3 -1180 的表面(c,d)和断面(e,f) SEM 图片

Fig. 3 SEM images of ultrafine α - Al_2O_3 powder(a, b) and Al_2O_3 -1180 (top view (c,d); cross section (e, f))

Al_2O_3 -1180 类似。计算得出 Al_2O_3 -1080、 Al_2O_3 -1180 和 Al_2O_3 -1280 的 BET 比表面积分别为 3.2 、 2.4 、 $0.9\ \text{m}^2/\text{g}$, 该结果说明提高烧结温度可以促进陶瓷片的烧结, 导致比表面积下降。利用压汞法分析得出 Al_2O_3 -1180 的孔径主要分布在 $0.9\sim 5.6\ \mu\text{m}$, 最可几孔径约为 $2.7\ \mu\text{m}$, 孔容为 $0.2\ \text{mL/g}$ (图 5)。

提高烧结温度虽然会导致 α - Al_2O_3 陶瓷片的比表面积下降, 收缩率增大, 但可以提高其抗压强度。表 1 列出了不同烧结温度下制备的 α - Al_2O_3 陶瓷片的收缩率和抗压强度。在 850°C 时陶瓷片的收缩率小于 0.5% , 而其抗压强度仅为 $10\ \text{MPa}$, 说明此时坯体的烧结强度较差; 在 1280°C 时陶瓷片的抗压强度大于 $100\ \text{MPa}$, 但收缩率达到了 4.4% ; 在 1080°C 和 1180°C 时陶瓷片的收缩率分别为 0.5% 和小于 0.5% , 抗压强度分别为大于 40 和 $80\ \text{MPa}$ 。抗压强度变化的主要归因于坯体致密化及其微观结构(平均孔径, 孔径分布和总气孔率)的变化^[13]。据此, 将不同温度烧结制备 α - Al_2O_3 陶瓷片抗压强度变化归结为: 在 850°C

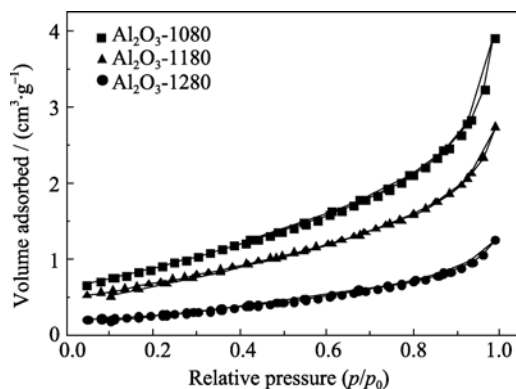


图 4 Al_2O_3 -1080, Al_2O_3 -1180 和 Al_2O_3 -1280 的 N_2 吸附/脱附等温线

Fig. 4 N_2 adsorption/desorption isotherms of Al_2O_3 -1080, Al_2O_3 -1180 and Al_2O_3 -1280

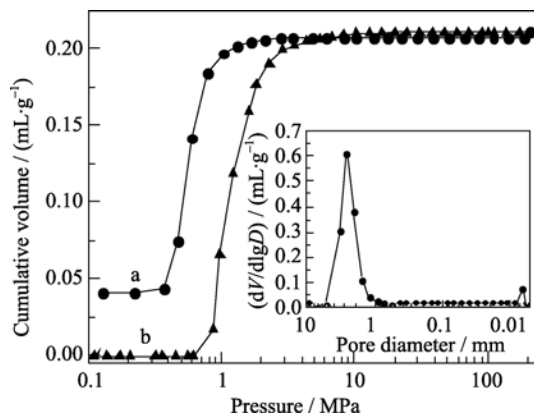


图 5 Al_2O_3 -1180 的进-退汞曲线及孔径分布(插图)

Fig. 5 Intrusion and extrusion mercury curves and pore size distribution of Al_2O_3 -1180

(a: Extrusion curve; b: Intrusion curve; Inset: Pore size distribution curve)

表 1 α - Al_2O_3 陶瓷片的收缩率和抗压强度
Table 1 Shrinkage ratio and compressive strength of α - Al_2O_3 ceramic disks

Sintering temperature/ $^{\circ}\text{C}$	850	1080	1180	1280
Shrinkage ratio/%	< 0.5	0.5	< 0.5	4.4
Compressive strength/MPa	>10	>40	>80	>100

烧结时 α - Al_2O_3 颗粒还比较小, 气孔收缩较小, 陶瓷片的致密性较差, 因此其抗压强度很小; 1080~1180 $^{\circ}\text{C}$ 烧结时颗粒长大, 气孔收缩; 1280 $^{\circ}\text{C}$ 烧结时陶瓷片的致密性最高, 因此抗压强度最大。综合收缩率和抗压强度结果可知, Al_2O_3 -1180 具有最优的性能, 收缩率小于 0.5%, 抗压强度大于 80 MPa, 适合作为分子筛膜载体。

2.2 掺杂 SiO_2 对 α - Al_2O_3 基多孔陶瓷片的影响

通过 XRD 分析发现, 原料中无定形的 SiO_2 在烧结过程中发生了晶化, 处于 $2\theta=23^{\circ}$ 附近的弥散衍射峰消失, 但晶化后的 SiO_2 没有与 Al_2O_3 形成固溶体(图 6)。而随着 SiO_2 含量的增加, 在 $2\theta=18.14^{\circ}$ 和 21.88° 处方石英的特征衍射峰逐渐增强^[14]。

图 7(a)-(b)为 SiO_2 粉体的 SEM 图片, SiO_2 颗粒具有特殊的硅壳结构, 直径约为 30 μm 。图 7(c、d) 为 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷片的表面图, 其表面是由片状颗粒组成的, 较大颗粒的粒径约 1~8 μm , 而且小于 1 μm 的颗粒较多。从图 7(c)插图可以看出该陶瓷片表面存在一些微小的缺陷, 导致其表面粗糙度增大, 这与 α - Al_2O_3 陶瓷片的表面形貌不同, 可能是掺杂 SiO_2 使坯体中小颗粒较多, 导致颗粒间的空隙变大造成的。

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -1180 的 N_2 吸附/脱附等温线也属于 III 型等温线, 这表明 SiO_2 并没有改变 Al_2O_3 陶瓷片的大孔结构特征(图 8)。4 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -1180、8 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -1180、12 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -1180 的 BET 比表

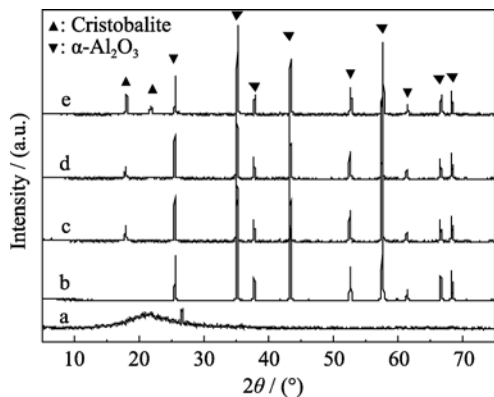


图 6 SiO_2 粉体(a)、 Al_2O_3 -1180(b)、4 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -1180(c)、8 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -1180(d) 和 12 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -1180(e)陶瓷片的 XRD 图谱
Fig. 6 XRD patterns of SiO_2 powder (a), Al_2O_3 -1180 (b), 4 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -1180 (c), 8 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -1180 (d) and 12 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -1180 (e)

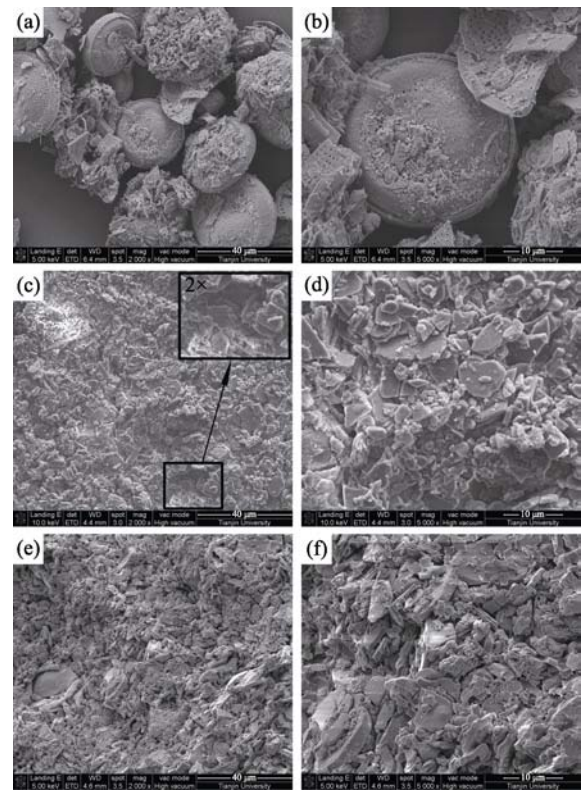


图 7 SiO_2 粉体(a,b)和 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷片的表面(c,d)和断面(e,f) SEM 照片

Fig. 7 SEM images of SiO_2 powder(a, b) and $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ceramic disk

Top view (c, d); Cross section (e, f)

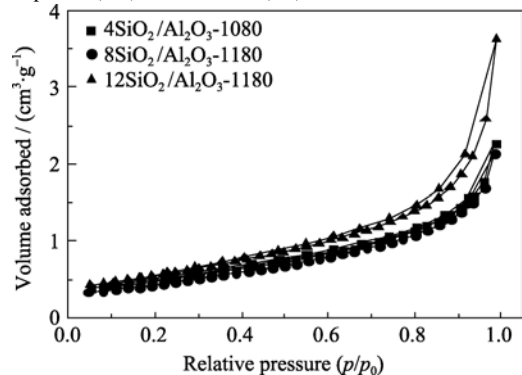


图 8 4 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -1180、8 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -1180 和 12 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -1180 的 N_2 吸附/脱附等温线

Fig. 8 N_2 adsorption/desorption isotherms of 4 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -1180, 8 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -1180 and 12 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -1180

面积分别为 1.7、1.6 和 2.0 m^2/g , 可见当 SiO_2 的含量为 12wt% 时其比表面积最大。利用压汞法得到 12 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -1180 的孔径分布范围为 0.1~9.2 μm , 最可几孔径约为 0.5 和 2.6 μm , 孔容为 0.2 mL/g (图 9)。同 α - Al_2O_3 陶瓷片相比, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷片的孔容与之一致, 但孔径分布范围明显变大, 同时在 0.5 μm 处出现了一个峰。该峰可能是由晶化后的 SiO_2 硅壳结构所致, 说明添加多孔结构的物料可以改变 α - Al_2O_3 基陶瓷片的孔径分布。

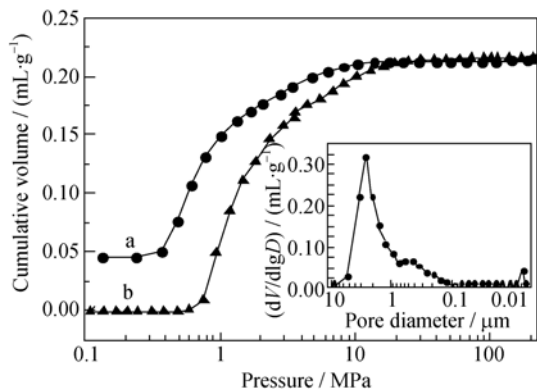


图 9 $12\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -1180 的进-退汞曲线及孔径分布
Fig. 9 Intrusion and extrusion mercury curves and pore size distribution of $12\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -1180
a: Extrusion curve; b: Intrusion curve; Inset: Pore size distribution curve

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷片的收缩率均小于 1.3%(表 2), 大于 Al_2O_3 -1180 的收缩率($<0.5\%$), 表明 SiO_2 能通过烧结过程中的晶化促进烧结。 SiO_2 促进烧结也表现为抗压强度的提高。当 SiO_2 含量增加至 8wt%, 抗压强度提高到 110 MPa。该强度值明显大于 Al_2O_3 -1180 的抗压强度值(80 MPa), 甚至大于 Al_2O_3 -1280 的抗压强度值(100 MPa)。但进一步提高 SiO_2 含量, 抗压强度没有明显改变。该对比结果说明 SiO_2 通过晶化促进了载体的烧结, 有助于提高 α - Al_2O_3 基多孔陶瓷载体的抗压强度。综合以上讨论, $12\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -1180 具有较小的收缩率(1.2%)和最大的抗压强度(>110 MPa), 适合作为分子筛膜载体。

2.3 载体对 ZSM-5 型分子筛膜生长的影响

图 10 为不同载体上制备的分子筛膜的 XRD 图谱, 可以看出 2 个样品均出现了 MFI 型分子筛的特征衍射峰。

图 11 为在 Al_2O_3 -1180 上制备的分子筛膜的 SEM 照片, 从图 11(a)~(b)可以看出, 分子筛膜由分子筛晶粒交联、堆积形成, 晶粒尺寸约 15 μm , 并出现了少量的 Coffin 状孪晶。由于分子筛晶粒的形状比较规则且厚度较大, 而载体中 α - Al_2O_3 薄片的形状不规则且厚度较小, 因此从断面 SEM 图可将二者区分开, 并估算出分子筛膜的厚度约为 14 μm (图 11(c)、(d))。加入 SiO_2 不仅提高了载体的抗压强度, 也改变了陶瓷片的化学组成, 使 $12\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -1180 上制备的 ZSM-5 分子筛膜晶粒较大, 长度约 25 μm (图 12)。膜表面出现了粒径约 1 μm 的六边形片状 Silicalite-1 晶粒(图 12(b)), 这些小晶粒可能是从溶液中均相成核晶化形成的 Silicalite-1 分子筛。由于水热合成过程中强碱性($\text{pH}>10$)的溶剂体系对 α - Al_2O_3 载体溶蚀, 导致铝元素的析出并进入分子筛骨架结

表 2 不同 SiO_2 含量的 α - Al_2O_3 基陶瓷片收缩率和抗压强度
Table 2 Shrinkage ratio and compressive strength of α - Al_2O_3 based ceramic disks with different SiO_2 contents

Samples	Shrinkage ratio/%	Compressive strength/MPa
$4\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -1180	1.3	>80
$8\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -1180	0.9	>110
$12\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -1180	1.2	>110

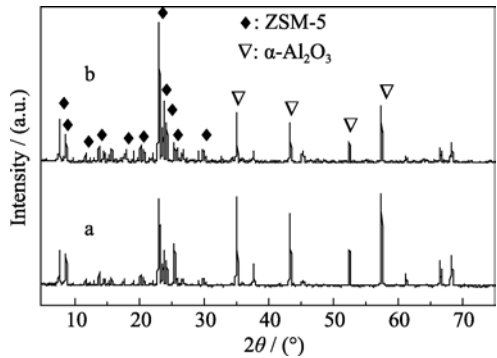


图 10 Al_2O_3 -1180(a)和 $12\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -1180(b)上制备的 ZSM-5 分子筛膜的 XRD 图谱
Fig. 10 XRD patterns of ZSM-5 membranes grown on Al_2O_3 -1180 (a) and $12\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -1180 substrates (b)

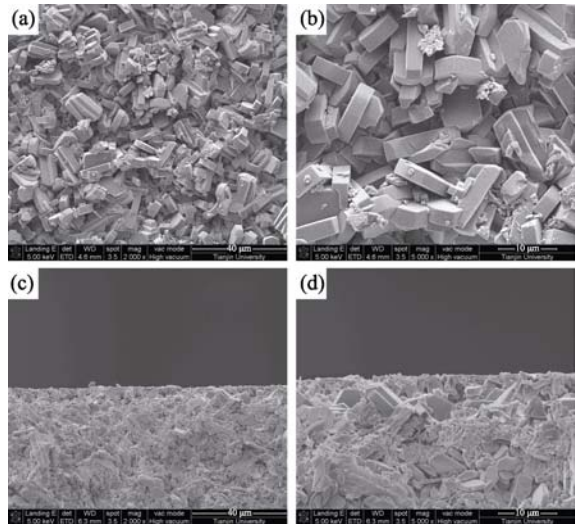


图 11 Al_2O_3 -1180 载体上制备的 ZSM-5 型分子筛膜的 SEM 图片
Fig. 11 Top view (a, b) and cross section (c, d) SEM images of ZSM-5 membranes grown on Al_2O_3 -1180 substrate

构形成 ZSM-5 分子筛, 因此, 载体表面分子筛颗粒明显大于液相中形成的 Silicate-1 颗粒^[15]。这说明 α - Al_2O_3 基载体适合于强碱性条件下分子筛膜的生长。值得注意的是 $12\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -1180 的孔道内出现了分子筛晶粒(图 12(c))。这与 Al_2O_3 -1180 不同, 这可能是由于 $12\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -1180 具有更大的孔径分布范围, 导致分子筛前驱体溶胶渗透到载体孔道内晶化形成分子筛。

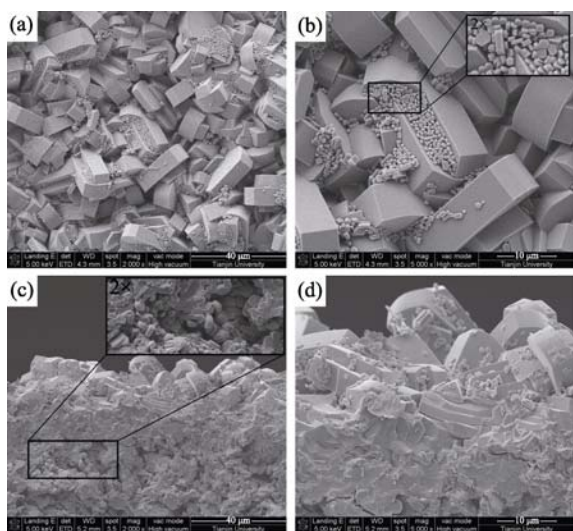


图 12 $12\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -1180 载体上制备的 ZSM-5 型分子筛膜的 SEM 图片

Fig. 12 Top view (a, b) and cross section (c, d) SEM images of ZSM-5 membranes grown on $12\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -1180 substrate

对比以上结果可得出结论: Al_2O_3 -1180 和 $12\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -1180 均具有良好的分子筛膜生长活性, 但载体的不同会影响分子筛膜的形貌和尺寸, 这可能与其表面的物理化学性质有关。

3 结论

采用干压成型法制备了 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 基多孔陶瓷片, 并考察了其分子筛膜生长活性, 得到以下结论:

1) 提高烧结温度能促进 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷片的烧结, 提高抗压强度, 但会使收缩率增加。最佳的烧结温度为 1180°C , 其最可几孔径约为 $2.7\text{ }\mu\text{m}$, 收缩率 $<0.5\%$ 、抗压强度 $>80\text{ MPa}$ 。

2) 掺杂 SiO_2 粉体后, 烧结过程中 SiO_2 的晶化能促进载体烧结, 提高抗压强度, 改变孔径分布。 $12\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -1180 的最可几孔径约为 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 和 $2.6\text{ }\mu\text{m}$, 收缩率 $<1.2\%$ 、抗压强度 $>110\text{ MPa}$ 。

3) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷片和 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷片都具有好的分子筛膜的生长活性, 但载体的物化性质影响分子筛膜的形貌和尺寸。

参考文献:

- [1] Carreon M A, Li S G, Falconer J L, *et al.* Alumina-supported SAPO-34 membranes for CO_2/CH_4 separation. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**(16): 5412–5413.
- [2] LI Xian-Ming, WANG Zheng-Bao, ZHENG Jie, *et al.* Dynamic hydrothermal synthesis of a b-Oriented MFI zeolite film. *Chinese J. Catal.*, 2011, **32**(2): 217–223.
- [3] WANG Xiao-Dong, YAN Jing, HUANG Wei, *et al.* Preparation and characterization of ultrafine crystal TS-1 films. *Journal of Inorganic Materials*, 2011, **26**(1): 85–90.
- [4] Chen H L, Li Y S, Zhu G Q, *et al.* Synthesis and pervaporation performance of high-reproducibility silicalite-1 membranes. *Chin. Sci. Bull.*, 2008, **53**(22): 3505–3510.
- [5] ZOU Ben-Xue, ZHANG Xiong-Fu, WANG Tong-Hua, *et al.* Preparation and properties of carbon-zeolite silicalite-1 membranes on novel tubular carbon supports. *Journal of Inorganic Materials*, 2006, **21**(1): 204–210.
- [6] DONG Qiang, HUANG Pei, XU Nan-Ping, *et al.* Influence of substrates on the development of NaA type zeolite membranes. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 2001, **15**(2): 179–182.
- [7] Bernal M P, Xomeritakis G, Tsapatsis M. Tubular MFI zeolite membranes made by secondary (seeded) growth. *Catal. Today*, 2001, **67**(1/2/3): 101–107.
- [8] QI Hong, XING Wei-Hong, FAN Yi-Qun. Preparation of high purity alumina macroporous support at low sintering temperature. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2010, **38**(2): 283–288.
- [9] ZHOU Ming, ZHANG Bao-Quan, LIU Xiu-Feng. Oriented growth of MFI zeolite membrane without transition zone by *in-situ* method. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2006, **22**(10): 1750–1754.
- [10] WANG Xiao-Hui, LI Jian, ZHANG Bao-Quan, *et al.* Synthesis and characterization of pure MgAPO-36 and CoAPO-36 films on porous substrates. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2010, **26**(7): 1307–1310.
- [11] Yang W S, Zhang B Q, Liu X F. Synthesis and characterization of SAPO-5 membranes on porous $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ substrates. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2009, **117**(1/2): 391–394.
- [12] Yan Y, Davis M E, Gavalas G R. Preparation of zeolite ZSM-5 membranes by *in-situ* crystallization on porous $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1995, **34**(5): 1652–1661.
- [13] YANG Ying, CHEN Fei, SHEN Qiang, *et al.* Preparation of high strength silicon carbide ceramic foams and their compressive strength. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2011, **40**(S1): 7–10.
- [14] Li C F, Zhong S H. Kieselguhr-Mullite ceramic membrane substrate fabricated by line compounding technique. *J. Membr. Sci.*, 2002, **204**(1/2): 89–95.
- [15] Chen H L, Li Y S, Yang W S. Preparation of silicalite-1 membrane by solution-filling method and its alcohol extraction properties. *J. Membr. Sci.*, 2007, **296**(1/2): 122–130.