

## 炭辅助的固态粒子烧结工艺制备多孔 TiO<sub>2</sub>/不锈钢膜

魏磊<sup>1</sup>, 黄彦<sup>2</sup>

(1. 中国船舶重工集团公司第七一八研究所, 邯郸 056027; 2. 南京工业大学 化学化工学院, 材料化学工程国家重点实验室, 南京 210009)

**摘要:** 提出了一种炭辅助的固态粒子烧结工艺, 可在大孔烧结金属载体表面直接制得无过渡层的多孔陶瓷膜。以纳米 TiO<sub>2</sub> 为成膜粒子, 以大孔不锈钢滤管为载体, 以聚乙烯醇(PVA)为粘结剂, 采用浸渍提拉法在载体表面涂覆。考察了不同烧结气氛(氮气和空气)对陶瓷膜制备的影响。通过扫描电子显微镜、X 射线衍射、热重分析和孔径测试对材料进行表征。实验发现, 试样在空气中烧结后膜层发生严重剥落, 而在氮气中烧结后膜层完整。这是由于 PVA 在氮气中高温碳化生成炭, 所形成的 TiO<sub>2</sub> 和炭的混合结构削弱了因载体表面状况差和陶瓷—金属间热膨胀系数不匹配而引起的陶瓷层烧结应力。待陶瓷颗粒烧结后, 涂层中的炭经空气热处理脱除。所制备的多孔 TiO<sub>2</sub>/不锈钢膜的膜层厚度约 10 μm, 平均孔径为 0.21 μm, 室温下氮气通量为 1.72 m<sup>3</sup>/(m<sup>2</sup>·h·kPa)。

**关键词:** 固态粒子烧结; 大孔不锈钢载体; 多孔 TiO<sub>2</sub>/不锈钢膜; 烧结气氛; 烧结应力

中图分类号: TB321 文献标识码: A

## Preparation of Porous TiO<sub>2</sub>/Stainless-steel Membranes by Carbon Assisted Solid-state Particle Sintering

WEI Lei<sup>1</sup>, HUANG Yan<sup>2</sup>

(1. The 718th Research Institute of CSIC, Handan 056027, China; 2. State Key Laboratory of Materials-oriented Chemical Engineering, College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 210009, China)

**Abstract:** Porous ceramic membranes on macroporous metal support without any intermediate layer were prepared by a solid-state particle sintering assisted with carbon. Nano-scale TiO<sub>2</sub> particle and macroporous stainless-steel tube were employed as membrane material and support, respectively. For surface coating, polyvinyl alcohol (PVA) was used as adhesive agent, and dip-coating procedure was performed. Effect of different sintering atmosphere (*i.e.*, nitrogen and air) during the preparation of porous ceramic membrane was investigated. For characterization, scanning electron microscopy, X-ray diffraction, thermogravimetry and porometry analyses were conducted, respectively. It was found that serious peeling of the ceramic membrane was occurred when the coated sample was heat-treated in air, but an integrated membrane was achieved when the sintering atmosphere was replaced with nitrogen. Owing to the existence of carbon generated by the carbonization of PVA in nitrogen at high temperature, the mixed structure of TiO<sub>2</sub> and carbon can help to weaken the membrane sintering stress which is caused by poor quality of the support surface and by mismatch of the thermal-expansion-coefficients of ceramic and metal. After the sintering of TiO<sub>2</sub> particle, the generated carbon can be removed by heat-treatment in air, resulting in a porous TiO<sub>2</sub>/stainless-steel membrane. The membrane thickness and mean pore size are 10 μm and 0.21 μm, respectively, and the corresponding nitrogen flux is 1.72 m<sup>3</sup>/(m<sup>2</sup>·h·kPa) at room temperature.

收稿日期: 2014-10-20; 收到修改稿日期: 2014-12-25

作者简介: 魏磊(1986-), 男, 博士, 工程师. E-mail: weilei1108@163.com

通讯作者: 黄彦, 教授. E-mail: huangyan@njtech.edu.cn

**Key words:** solid-state particle sintering; macroporous stainless-steel support; porous TiO<sub>2</sub>/stainless-steel membrane; sintering atmosphere; sintering stress

近年来,随着多孔陶瓷膜在过滤分离领域的应用不断深入,对陶瓷膜的结构和制备技术提出了更高的要求<sup>[1-3]</sup>。传统陶瓷膜以陶瓷材料为载体,整体脆性大,在运输和安装过程中易因外力而破损或断裂。多孔金属膜机械强度高,但过滤精度远不如陶瓷膜。陶瓷/金属膜以多孔金属为载体,以陶瓷膜为功能层,兼具两种膜材料的优势。陶瓷/金属膜具有高机械强度、高精度、低渗透阻力、易于反洗再生等特点,适用于现有陶瓷膜的应用领域,是当下重点研究和开发的一种膜材料<sup>[4-6]</sup>。

固态粒子烧结法(又称悬浮粒子烧结法)是在多孔载体表面制备陶瓷膜的常用方法<sup>[1]</sup>。将具有一定粒径的陶瓷颗粒分散于含有粘结剂(如聚乙烯醇、羧甲基纤维素、聚乙烯缩丁醛等)的溶液中形成涂膜液;再通过喷涂、浸渍提拉或旋转涂覆等工序将涂膜液涂覆于载体表面形成涂层;最后在空气中高温处理,实现粘结剂的脱除和陶瓷颗粒的烧结成膜。通常,固态粒子烧结法制备的陶瓷膜多为微滤膜,在此基础上可再借助溶胶-凝胶法制备超滤级和纳滤级陶瓷膜<sup>[7-8]</sup>。

以多孔不锈钢为典型代表的多孔金属滤材是一种常用的陶瓷/金属膜的载体材料,其热膨胀系数约为陶瓷的 1.5~2.5 倍。热膨胀不匹配导致不锈钢载体表面陶瓷涂层在高温烧结过程中产生巨大热应力,而引起涂层开裂甚至大面积剥落。另外,多孔不锈钢载体表面状况(如孔径大、粗糙度高等)比多孔陶瓷载体更为恶劣。为了改善载体表面状况,Zhao 等<sup>[9]</sup>在多孔不锈钢载体表面先后烧结了平均粒径为 16 μm 和 5 μm 的不锈钢细粉以形成双过渡层,在过渡层之上再制备多孔 TiO<sub>2</sub> 膜。黄彦等<sup>[10-11]</sup>提出了一种金属粘结剂法,用于缓冲陶瓷层烧结应力,即在多孔不锈钢载体与陶瓷层间预先添加不锈钢细粉层,通过两层共烧结的方式制备了完整的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/不锈钢微滤膜。

虽然不锈钢过渡层降低了陶瓷/不锈钢膜的制备难度,但这势必会增加制膜工序、制膜成本和流体透过阻力。鉴于此,本工作提出了一种新的固态粒子烧结工艺,在大孔不锈钢载体表面直接制备无过渡层的多孔陶瓷膜,并探讨了工艺原理。

## 1 实验方法

### 1.1 膜的制备

实验所用大孔不锈钢载体(材质 316L, 外径

13 mm, 内径 9 mm, 长度 30 mm)由南京高谦功能材料科技有限公司提供。所用 TiO<sub>2</sub> 纳米粉体由杭州万景新材料有限公司生产,产品型号 VK-T30,纯度 99.8%,平均粒径(D50)为 50 nm。通过机械搅拌的方式配制二氧化钛涂膜液,其中 TiO<sub>2</sub> 粉体含量 4.5wt%,聚乙烯醇(PVA, 聚合度 1750±50; 国药集团化学试剂有限公司生产)含量 3.8wt%,其余为去离子水。

采用一种新的固态粒子烧结工艺制备多孔 TiO<sub>2</sub>/不锈钢膜:(1)通过浸渍提拉在不锈钢载体表面涂覆涂膜液;(2)干燥后,将试样置于高温炉内 700℃ 烧结,升降温速率均为 1℃/min,保温时间为 3 h,烧结气氛为氮气,所得样品记作 M-1;(3)将样品 M-1 置于空气气氛中,500℃ 热处理 1 h,升降温速率均为 1℃/min,所得样品记作 M-2。为了对比,本实验还采用常规的固态粒子烧结工艺制膜,即将涂覆干燥后的试样置于空气气氛中 700℃ 烧结,升降温速率均为 1℃/min,保温时间仍为 3 h,所得样品记作 M-0。

### 1.2 测试与表征

通过扫描电子显微镜(TM3000, Hitachi)观察样品的表面与断面形貌。分析断面前,样品预先经室温固化环氧树脂镶嵌,并采用磨抛机(BUEHLER Phoenix Beta)进行研磨和抛光处理。通过粗糙度测试仪(JB-4C, 上海泰明光学仪器有限公司)测定样品表面粗糙度。依据气液排除法原理<sup>[12]</sup>,借助孔径分析仪(GaoQ PSDA-20, 南京高谦功能材料科技有限公司)测定膜层孔径分布。通过同步热重分析仪(STA409, NETZSCH)分别考察 PVA 在氮气和空气气氛中的热稳定性(升温速率 5℃/min)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同烧结气氛对制膜的影响

实验所用不锈钢载体表面微观形貌如图 1 所示,该材料由粒径 10~30 μm 形状不规则的不锈钢颗粒烧结而成,其表面孔径较大,约 5~20 μm。粗糙度测试结果显示,载体表面平均粗糙度高达 17.8 μm,不利于陶瓷薄膜的制备。采用常规烧结工艺制膜时,所得样品 M-0 的 TiO<sub>2</sub> 层大面积起皮和剥落,附着力很差(见图 2(a))。不锈钢材料和二氧化钛材料的线性热膨胀系数分别为(17.5~18.6)×10<sup>-6</sup>/K 和(10.1~10.5)×10<sup>-6</sup>/K,两者相差将近一倍。很显然, M-0 的严重剥落是由

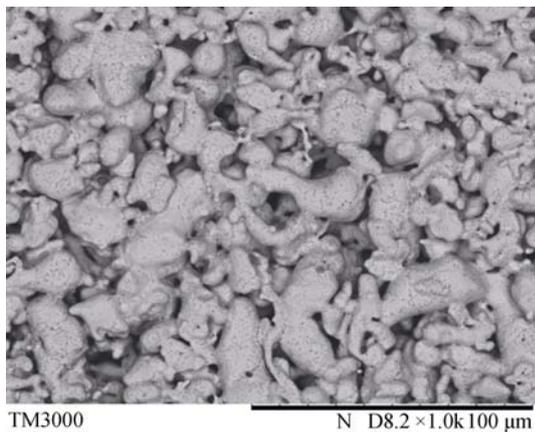


图1 大孔不锈钢载体表面 SEM 微观形貌

Fig. 1 SEM image of surface of the macroporous stainless-steel support

膜层烧结应力导致的,而这种应力来自于载体的表面状况和两种材料间热膨胀特性差异<sup>[11]</sup>。

与常规工艺不同,本实验采用的新工艺中烧结气氛不是空气而是氮气,经 700℃ 热处理后得到的样品 M-1 表面呈黑色,未出现陶瓷层剥落的现象,如图 2(b)所示。经空气中 500℃ 热处理后,所制得 TiO<sub>2</sub> 膜(即样品 M-2)表面又呈纯白色,且仍无任何开裂和破损的迹象(见图 2(c))。上述结果表明,新工艺可有效地缓冲和削弱陶瓷层的烧结应力。与过渡层修饰法相比<sup>[9-11]</sup>,新工艺可在大孔金属载体表面直接制备无过渡层的陶瓷膜,这将极大地简化制膜步骤,并降低流体透过膜层阻力。

## 2.2 工艺原理分析

实验中所采用的两种制膜工艺的不同之处在于:

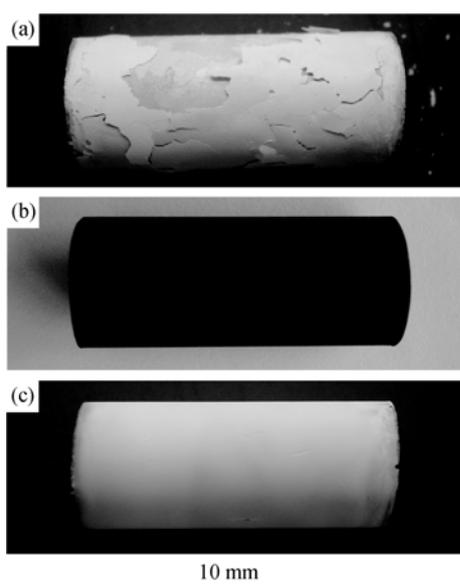


图2 样品 M-0(a)、M-1(b)和 M-2(c)的实物照片

Fig. 2 Photographs of (a) M-0, (b) M-1 and (c) M-2

(1)高温烧结时外部气氛不同;(2)除烧结阶段外,新工艺中还包含后续热处理操作。烧结前,不锈钢载体表面的干燥涂层中仅含有成膜粒子 TiO<sub>2</sub> 和粘结剂 PVA。虽然气氛在一定程度上会影响氧化钛在高温下的化学组成和表观颜色,但这基本不影响其烧结特性<sup>[9, 13-14]</sup>。鉴于此,我们着重分析了 PVA 在高温下不同气氛中的变化情况。

PVA 是一种常见的有机聚合物,其热稳定性受温度和气氛影响较为显著。图 3 为 PVA 在空气和氮气气氛中的热失重曲线,120℃ 以下,PVA 基本上未失重;在 120~220℃ 之间,PVA 发生缓慢分解,且分解速度基本不受外部气氛影响。在 220~500℃ 之间,PVA 快速分解失重,且在氮气中的失重速率略高于其在空气中的失重速率;500℃ 时,PVA 在空气中失重约 99.8%,可认为完全分解。在无氧的高温条件下,有机物易发生碳化。从图 3 可知,在 500~800℃ 之间,PVA 不再发生明显的失重,这说明 PVA 在 500℃ 以下基本完全碳化,残炭量约为原 PVA 质量的 10.5%。由于炭的存在,样品 M-1 的表面呈现黑色,如图 2(b)所示。

根据上述结果与分析,我们提出了炭辅助的固态粒子烧结工艺机理,如图 4 所示。经过浸渍提拉操作和干燥处理后,大孔不锈钢载体表面形成由 TiO<sub>2</sub> 和 PVA 组成的涂层;在氮气气氛下高温热处理时 PVA 碳化生成炭,形成 TiO<sub>2</sub> 和炭的混合结构,在炭存在的情况下,TiO<sub>2</sub> 粒子可实现原位烧结;最后,膜层中的炭经空气热处理脱除,即制得结构完整的多孔 TiO<sub>2</sub>/不锈钢膜。

前期研究结果表明,在本实验条件下,700℃ 是较为适宜的烧结温度。从室温至烧结点过程中,陶

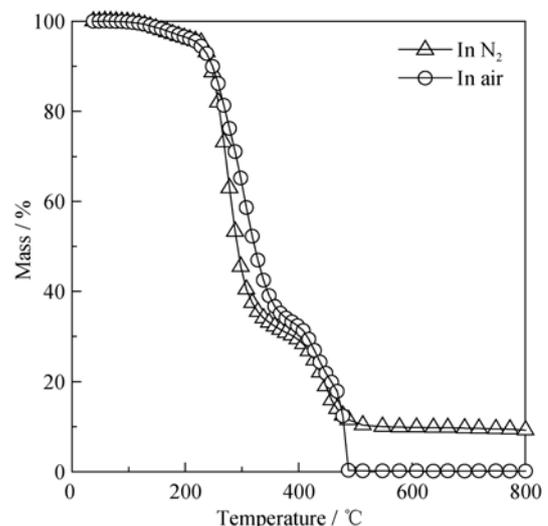


图3 PVA 在空气和氮气气氛中的热重分析

Fig. 3 Thermogravimetric analyses of PVA in air and in nitrogen

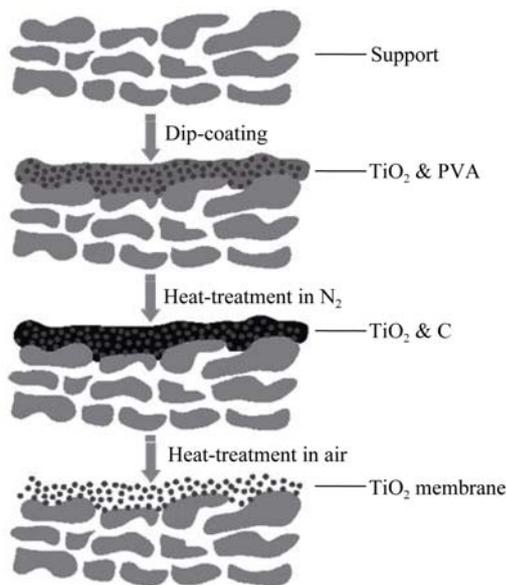


图 4 炭辅助的固态粒子烧结工艺示意图

Fig. 4 Schematic of the carbon assisted solid-state particle sintering process

瓷层先受热膨胀, 后烧结收缩<sup>[15-16]</sup>。500℃以下, 由于温度尚未达到 TiO<sub>2</sub> 粒子的烧结条件, 陶瓷层无明显的烧结应力。另外, 500℃以下 PVA 分解残留物也可能有助于抑制 TiO<sub>2</sub> 层开裂。当采用常规工艺制膜时, TiO<sub>2</sub> 层在烧结时发生收缩, 但载体仍受热膨胀, 这无疑会导致陶瓷层应力过大而造成膜层破裂(见图 2(a))。当采用新工艺制膜时, TiO<sub>2</sub> 层中存在的炭将改变其热膨胀特性。根据理论计算可得到 TiO<sub>2</sub> 和炭的混合层中含炭量约为 7.4%。所以, PVA 碳化所形成的炭形似框架可实现 TiO<sub>2</sub> 粒子的原位烧结, 避免团聚性烧结, 降低陶瓷层的烧结收缩程度, 缓冲和削弱陶瓷层烧结应力, 从而保证膜层完整性。烧结过程中, 虽然炭的存在会阻碍部分 TiO<sub>2</sub> 粒子间的相互烧结, 但是膜层整体仍可稳固烧结。同时, 炭的辅助烧结还有利于提高膜层孔隙率, 进而降低流体透过阻力。

### 2.3 膜微观形貌与晶相结构

图 5(a)和(b)显示了样品 M-1 和 M-2 的表面 SEM 微观形貌, 脱炭后样品表面出现大量丰富的微小孔洞。由图 5(a)中可以看出, 炭在 TiO<sub>2</sub> 层中的分布不是十分均匀, 这可能受涂膜液均匀性的影响, 但是这种不均匀性并未对 TiO<sub>2</sub> 膜的完整性造成危害。在后续研究中将优化配制涂膜液, 以提高其均匀性。如图 5(c)所示, 所制备的 TiO<sub>2</sub> 膜层连续且均匀, 厚度约为 10 μm, 膜层与不锈钢载体间结合紧密。

实验通过 XRD 对所制备的多孔 TiO<sub>2</sub>/不锈钢膜 (M-2) 进行表征, 具体结果如图 6 所示。从图 6 可知,

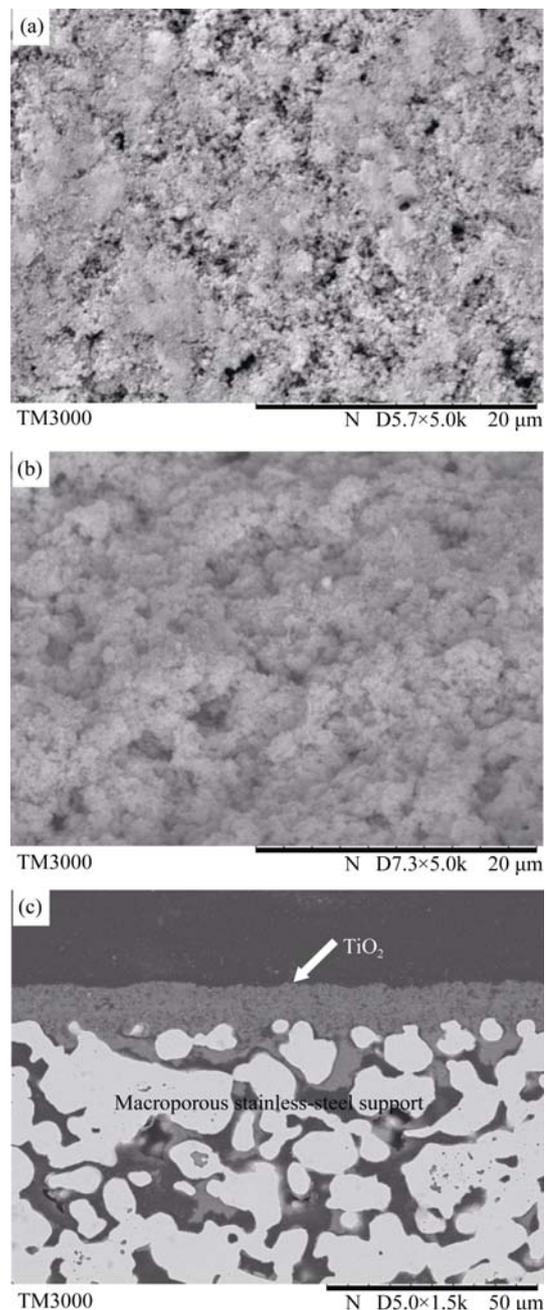


图 5 M-1(a)、M-2(b)表面和 M-2 断面(c)的 SEM 照片

Fig. 5 Surface SEM images of (a) M-1 and (b) M-2, (c) cross-section SEM image of M-2

所制备的 TiO<sub>2</sub> 膜呈金红石相, 图谱中不存在其它杂峰, 与标准谱 PDF 21-1276 一致, 这表明实验采用的新工艺对陶瓷膜的晶相结构并无影响。

### 2.4 膜气体透过率与孔径分布

实验测得, 室温下 M-1 和 M-2 的氮气通量分别为 0.45 和 1.72 m<sup>3</sup>/(m<sup>2</sup>·h·kPa), 这表明, 脱炭后膜层恢复多孔性, 气体透过性增强, 这与样品表面微观形貌结果(见图 5(a)和(b))相一致。

对大孔不锈钢载体、M-1 和 M-2 三个样品的孔径分布进行测试, 具体结果如图 7 所示。实验所用

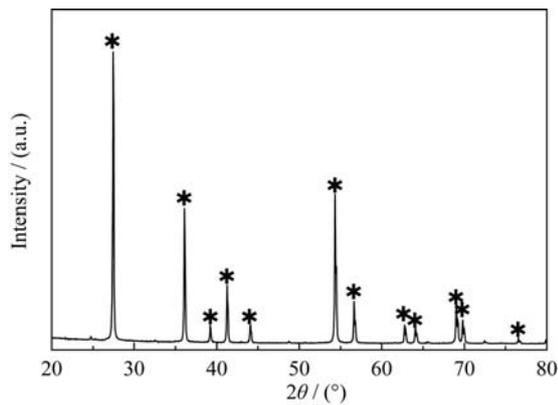
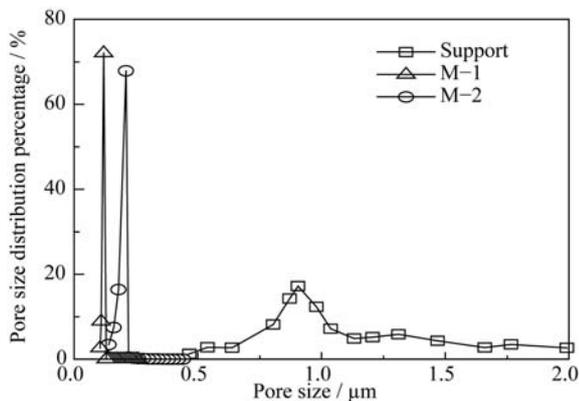
图6 样品M-2表面TiO<sub>2</sub>膜的XRD图谱Fig. 6 XRD pattern of TiO<sub>2</sub> membrane of sample M-2

图7 不锈钢载体、M-1和M-2样品的孔径分布

Fig. 7 Pore size distribution of the samples of stainless-steel support, M-1 and M-2

不锈钢载体的平均孔径为 0.91 μm, 且孔径分布很宽。样品 M-1 和 M-2 的孔径分布窄, 其平均孔径分别为 0.12 和 0.21 μm, 孔径的增大是由于炭脱除而造成的, 这与前述研究结果相符。所制备的多孔 TiO<sub>2</sub>/不锈钢膜的过滤精度远高于原始载体。

在后续工作中, 本课题组将继续围绕所开发的炭辅助的固态粒子烧结工艺, 系统地研究涂膜液中粘结剂种类(如聚乙烯缩丁醛、甲基纤维素)和含量、陶瓷颗粒种类和粒度、粘结剂与陶瓷颗粒的配比等因素对制膜及膜性能的影响规律。

### 3 结论

本文提出了一种炭辅助的固态粒子烧结工艺, 该工艺可在大孔金属载体表面直接制备无过渡层的多孔陶瓷膜。实验以氮气为烧结气氛, 涂层中 PVA 在高温下发生碳化, 形成 TiO<sub>2</sub> 和炭的混合结构。陶瓷层中炭的存在可有效削弱因载体表面状况差和陶瓷—金属间热膨胀系数不匹配而引起的陶瓷层烧结应力, 避免膜层开裂和剥落。待 TiO<sub>2</sub> 粒子烧结后,

涂层中的炭经空气热处理脱除, 膜层恢复多孔性。与现有工艺相比, 本工艺简化了制膜步骤, 降低了制膜成本, 减小了流体透过阻力。

### 参考文献:

- [1] 徐南平. 面向应用过程的陶瓷膜材料设计、制备与应用. 北京: 科学出版社, 2005: 313-427.
- [2] SALEHI E, MADAENI S S, SHAMSABADI A A, *et al.* Applicability of ceramic filters in pretreatment of coke-contaminated petrochemical wastewater: economic feasibility study. *Ceram. Int.*, 2014, **40(3)**: 4805-4810.
- [3] CHANG Q B, ZHOU J E, WANG Y Q, *et al.* Application of ceramic microfiltration membrane modified by nano-TiO<sub>2</sub> coating in separation of a stable oil-in-water emulsion. *J. Membr. Sci.*, 2014, **456**: 128-133.
- [4] LI Z H, QIU N X, YANG G M. Effects of synthesis parameters on the microstructure and phase structure of porous 316L stainless steel supported TiO<sub>2</sub> membranes. *J. Membr. Sci.*, 2009, **326(2)**: 533-538.
- [5] GESTEL T V, SEBOLD D, MEULENBERG W A, *et al.* Manufacturing of new nano-structured ceramic-metallic composite microporous membranes consisting of ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> and stainless steel. *Solid State Ionics*, 2008, **179(27-32)**: 1360-1366.
- [6] MEULENBERG W A, MERTENS J, BRAM M, *et al.* Graded porous TiO<sub>2</sub> membranes for microfiltration. *J. Eur. Ceram.*, 2006, **26(4/5)**: 449-454.
- [7] XIA CHANG-RONG, GAO JIAN-FENG, PENG DING-KUN, *et al.* Preparation of yttria stabilized zirconia ultrafiltration membranes with inorganic precursors. *J. Inorg. Mater.*, 2001, **16(1)**: 188-192.
- [8] FUJII T, YANO T, NAKAMURA K, *et al.* The Sol-Gel preparation and characterization of nanoporous silica membrane with controlled pore size. *J. Membr. Sci.*, 2001, **187(1/2)**: 171-180.
- [9] ZHAO L, BRAM M, BUCHKREMER H P, *et al.* Preparation of TiO<sub>2</sub> composite microfiltration membranes by the wet powder spraying method. *J. Membr. Sci.*, 2004, **244(1/2)**: 107-115.
- [10] 黄彦, 俞健, 舒世立, 等. 一种多孔不锈钢—陶瓷复合膜的制备工艺. 中国, CN200810020318.0. 2008.
- [11] WEI LEI, YU JIAN, HU XIAO-JUAN, *et al.* Buffering of the sintering stress for fabrication of microporous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/stainless-steel membranes. *J. Inorg. Mater.*, 2014, **29(4)**: 433-437.
- [12] ASTM F316-03. Standard test methods for pore size characteristics of membrane filters by bubble point and mean flow pore test. 2003.
- [13] JAMES A G, KENNETT S. Filter element with porous nickel-based alloy substrate and metal oxide membrane. US patent, US 2003/0000891 A1. 2003.
- [14] SHANNON R D, PASK J A. Kinetics of the anatase-rutile transformation. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1965, **48(8)**: 391-398.
- [15] QIU MING-HUI, FENG JUN, FAN YI-QUN, *et al.* Stress analysis in the preparation of bi-layer membranes by co-sintering process. *J. Inorg. Mater.*, 2009, **24(3)**: 617-622.
- [16] 赵静. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> 复合陶瓷微滤膜的制备及表征. 江苏: 南京工业大学硕士学位论文, 2006.