

## 活性炭掺杂对多孔氧化铝陶瓷支撑体结构及性能的影响

董国祥, 漆 虹, 徐南平

(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:** 以平均粒径为  $4\ \mu\text{m}$  的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  为起始原料、活性炭为成孔剂, 通过干压成型法制备片状多孔  $\text{Al}_2\text{O}_3$  支撑体。研究了活性炭含量对多孔氧化铝支撑体结构和性能的影响。结果表明: 活性炭在高温烧成过程中的氧化可显著提高支撑体的孔隙率, 进而提高其渗透性能。当活性炭添加量为 17% (质量分数)、烧成温度为  $1450\ ^\circ\text{C}$  时, 支撑体的孔隙率、平均孔径、三点抗弯强度和纯水渗透通量分别达到 45.8%,  $2.1\ \mu\text{m}$ , 44.6 MPa 和  $88\ \text{m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{MPa})$ 。经过 80%、10% NaOH 溶液腐蚀 20 d 后, 支撑体的三点抗弯强度仍可以维持在 23.4 MPa, 表明支撑体具有较好的耐碱腐蚀性。

**关键词:** 陶瓷膜; 支撑体; 氧化铝; 多孔陶瓷; 活性炭

中图分类号: TQ174; TQ050.4 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2012)06-0844-07

网络出版时间: 2012-06-11 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.2310.TQ.20120523.1437.012.html>

### Effect of Activated Carbon Doping on Structure and Property of Porous Alumina Support

DONG Guoxiang, QI Hong, XU Nanping

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

**Abstract:** Disk porous alumina supports were fabricated by dry-pressing method using  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  powder (with average particle size of  $4\ \mu\text{m}$ ) as raw materials, together with activated carbon as pore-forming agent. Effect of activated carbon doping on structures and properties of porous alumina support was investigated. The oxidation reaction of activated carbon during high temperature sintering process could greatly increase the porosity and, hence, resulted in high permeability of porous alumina support. The porosity, average pore size, three point bending strength and pure water flux of the alumina support with 17% (mass fraction) activated carbon dopant sintered at  $1450\ ^\circ\text{C}$  were 45.8%,  $2.1\ \mu\text{m}$ , 44.6 MPa and  $88\ \text{m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{MPa})$ , respectively. The three point bending strength of the support remained at 23.4 MPa even after immersed in 10% NaOH ( $80\ ^\circ\text{C}$ ) for 20 d, indicating a comparatively good corrosion resistance to alkali solutions.

**Key words:** ceramic membrane; support; alumina; porous ceramics activated carbon

纳滤膜分离过程具有过程简单、无化学变化和对环境友好等优点, 已广泛应用于医药、食品、染料以及水处理等领域<sup>[1]</sup>。其中, 有机纳滤膜已实现工业化, 但由于其在强酸、强碱及强极性溶剂等苛刻环境中的稳定性较差, 限制了有机纳滤膜在更广泛领域的应用。与有机纳滤膜相比, 陶瓷纳滤膜具有耐高温、耐酸碱和耐极性溶剂等特点, 但其制备难度较大, 其中一个重要原因是高质量的陶瓷纳滤膜支撑体不易获得<sup>[2]</sup>。目前, 陶瓷纳滤膜通常采用

孔径为  $3\sim 10\ \mu\text{m}$  的多孔陶瓷为支撑体, 然后在其表面通过多次涂膜、干燥和烧成来制备, 这就造成陶瓷纳滤膜制备过程复杂、成本高。如果能以孔径为  $1\sim 2\ \mu\text{m}$  的多孔陶瓷作为纳滤膜的支撑体, 则可通过减少过渡层数来降低纳滤膜的制备难度, 缺点是支撑体的渗透通量较低。目前, 制备多孔陶瓷支撑体通常采用粒子烧结法, 通过颗粒堆积形成气孔, 孔隙率一般低于  $36\%$ <sup>[3]</sup>, 由于孔隙率低, 也限制了支撑体渗透通量的进一步提高。如果能大幅提高孔

收稿日期: 2011-11-29。 修订日期: 2012-02-11。

基金项目: 国家自然科学基金青年基金(20906047); 材料化学工程国家重点实验室自主课题(ZK201002); 江苏省高校自然科学基金计划(11KJB530006)及江苏省“六大人才高峰”资助项目。

第一作者: 董国祥(1985—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 漆 虹(1974—), 男, 博士, 研究员。

Received date: 2011-11-29. Revised date: 2012-02-11.

First author: DONG Guoxiang (1985—), male, Master candidate.

E-mail: dgx628562@163.com

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

E-mail: hqinjut@yahoo.com.cn

径为 1~2  $\mu\text{m}$  多孔陶瓷的孔隙率, 则有望解决这一问题。目前提高多孔陶瓷孔隙率的方法主要有聚合物模板法<sup>[4]</sup>、发泡法<sup>[4]</sup>、凝胶冷冻法<sup>[5]</sup>以及淀粉固化成型法<sup>[6]</sup>等, 但在制备高孔隙率多孔陶瓷支撑体时, 往往存在制备工艺复杂、成本高、孔径分布较宽和机械强度低等问题。

添加成孔剂法是制备高孔隙率多孔陶瓷支撑体的一种简单、经济的方法, 通过调节成孔剂的含量及其粒径分布可以控制支撑体的孔径分布和机械强度, 常见的成孔剂有淀粉和纤维等<sup>[6-8]</sup>。近年来, 炭材料逐渐被用于制备高孔隙率 SiC 泡沫材料和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  多孔陶瓷<sup>[9-14]</sup>。Morancais 等<sup>[9]</sup>、Qiu 等<sup>[10]</sup>和 Kim 等<sup>[11]</sup>分别以石墨、炭黑和活性炭为添加剂制备 SiC 泡沫材料, 其孔隙率达到 60%~90%。Maca 等<sup>[12]</sup>、Belouatek 等<sup>[13]</sup>和 Corbin 等<sup>[14]</sup>分别以煤炭、活性炭和石墨为成孔剂制备多孔  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷, 其孔隙率达到 45%~50%。但上述研究均未报道材料的渗透性、机械强度以及耐酸碱腐蚀性, 而这些性能对于陶瓷膜的载体—多孔陶瓷支撑体而言是最重要的。在借鉴以上高孔隙率多孔陶瓷制备方法<sup>[9-14]</sup>的基础上, 以平均粒径为 4  $\mu\text{m}$  的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  粉为骨料、活性炭为成孔剂, 在控制支撑体孔径为 1~2  $\mu\text{m}$  的前提下, 通过提高支撑体的孔隙率提高其渗透性能, 考察了活性炭含量对多孔氧化铝支撑体渗透性能、三点抗弯强度以及耐酸碱腐蚀性能的影响。

## 1 实验

### 1.1 支撑体制备

以平均粒径为 4  $\mu\text{m}$  的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (纯度>99.6%, 质量分数) 为原料、活性炭(纯度>99%, 平均粒径为 32  $\mu\text{m}$ ) 为成孔剂。将  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和活性炭准确称量后, 与高铝瓷球按照料球质量比为 1:1.5 加入到 1.2 L 硬质聚乙烯瓶(polyethylene, PE) 中。将 PE 瓶置于 QMM/B 型球磨机中混合 24 h。混合好的粉体过 30 目筛(筛孔尺寸 0.5 mm) 后, 转移至高铝研钵中。将聚乙烯醇和甘油按一定比例均匀加入到上述粉体中, 充分研磨。每次称取研磨后的粉料 4 g, 用 769 YP-24B 型粉末压片机, 在 8 MPa 下保持 1 min 干压成型制备尺寸为  $\phi 30\text{ mm} \times 3\text{ mm}$  的片状支撑体。片状支撑体湿坯干燥后, 在高温电炉中以 2  $^\circ\text{C}/\text{min}$  的速率升温到 1350~1550  $^\circ\text{C}$ , 保温 2 h 烧成, 支撑体随炉冷却至室温后取出<sup>[15]</sup>。不同活性炭含量(0、6%、11%、17%、22%和 28%, 以氧化铝和活性炭的质量和为基)片状氧化铝支撑体样品分别标记为

A100/0、A94/6、A89/11、A83/17、A78/22 和 A72/28。

### 1.2 支撑体表征

用烧结前后片状支撑体直径的变化来表征支撑体的径向收缩率。用 Archimedes 法测定支撑体的孔隙率。用泡压法测定支撑体的平均孔径<sup>[16]</sup>。用自制的片状支撑体纯水通量装置测定支撑体的渗透性能。用 CMT-6203 型电子万能试验机测定支撑体的三点抗弯强度。用 JSM-6300 型扫描电子显微镜观察支撑体的表面和断面微观形貌。用 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪分析片状支撑体的晶型。将片状支撑体分别放入 80  $^\circ\text{C}$ 、10% (质量分数, 下同) 的  $\text{HNO}_3$  溶液或 80  $^\circ\text{C}$ 、10% 的  $\text{NaOH}$  溶液中, 用支撑体经过酸碱腐蚀后的三点抗弯强度变化表征支撑体的耐酸和耐碱腐蚀性能。

## 2 结果与讨论

### 2.1 多孔 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 支撑体孔结构

图 1 为不同温度烧成的支撑体线性收缩率与活性炭含量的变化关系。由图 1 可见, 在相同烧成温度, 支撑体的线性收缩率随活性炭含量增加而增大; 当活性炭含量一定时, 支撑体的线性收缩率随烧成

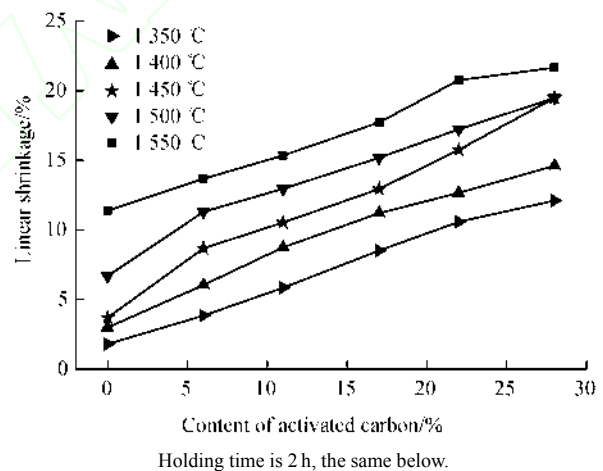


图 1 不同温度烧成的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  支撑体的线性收缩率与活性炭含量的关系

Fig. 1 Linear shrinkage of porous alumina support calcined at different temperatures as a function of activated carbon content

温度的升高而增大。图 2 为不同温度烧成的支撑体孔隙率与活性炭含量的关系。由图 2 可见, 对于相同烧成温度, 支撑体的孔隙率随活性炭含量的增加而增大; 当活性炭含量一定时, 支撑体的孔隙率随烧成温度的增加而降低。但当活性炭含量一定, 烧成温度为 1350~1400  $^\circ\text{C}$  时, 支撑体的孔隙率变化不大; 而随烧成温度继续升高, 支撑体的孔隙率显

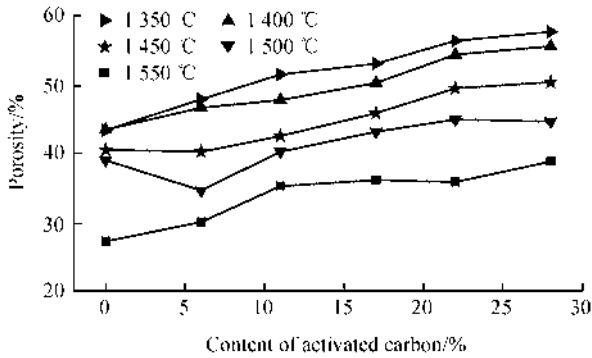
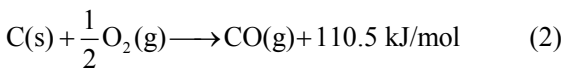
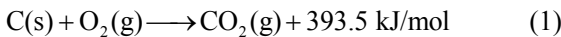


图2 不同温度烧成的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 支撑体的孔隙率与活性炭含量的关系

Fig. 2 Porosity of porous alumina support calcined at different temperatures as a function of activated carbon content

著降低。这是由于含有活性炭支撑体的烧成包含 2 个过程：1) 活性炭在高温过程中发生如式(1)<sup>[17]</sup>和式(2)<sup>[12,17]</sup>的氧化反应：



从而在支撑体中形成孔隙；2) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒的烧结。与传统致密氧化铝陶瓷烧结机理类似，本文研究的氧化铝体系也是通过表面、晶界和体积扩散实现 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 支撑体的烧成，不同的是，由于活性炭的加入导致氧化铝颗粒堆积状态的变化，且活性炭在高于 850 °C 氧化后在支撑体中形成较大孔隙，降低了物质传递速率<sup>[18]</sup>。图 3 为不同温度条件下烧成的支撑体的平均孔径与活性炭含量的关系。由图 3 可见：当烧成温度一定时，支撑体的平均孔径随活性炭含

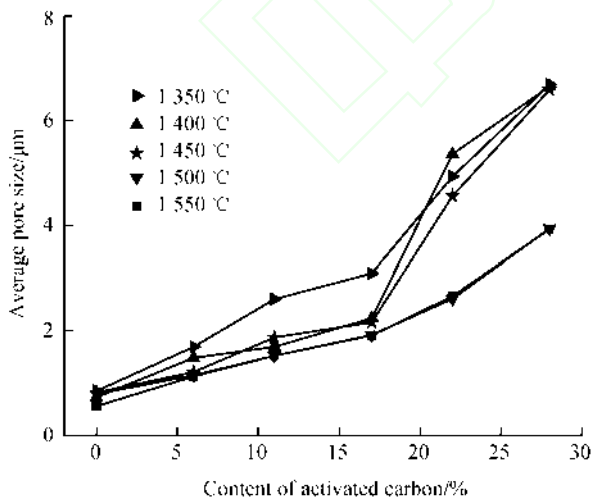


图3 不同温度烧成的支撑体的平均孔径与活性炭含量的关系

Fig. 3 Average pore size of porous alumina support calcined at different temperatures as a function of activated carbon content

量的增加而增大，Corbin 等<sup>[14]</sup>认为，活性炭在高温烧成过程中会产生“架桥”现象，促进了孔与孔之间的连接，从而导致支撑体平均孔径随活性炭含量增加而增大；但当活性炭含量一定时，支撑体的平均孔径随烧成温度的提高而降低，烧成温度的提高增大了多孔支撑体的致密化程度，使得平均孔径减小。当活性炭含量在 0~17%、烧成温度为 1400~1550 °C 时，支撑体的平均孔径随烧成温度的增加而略有增大；而当活性炭含量超过 17%时，支撑体的平均孔径明显增大。

2.2 多孔 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 支撑体渗透性能

图 4 为不同温度烧成的支撑体的纯水通量与活性炭含量关系。由图 4 可见：当烧成温度一定时，支撑体的纯水通量随活性炭含量增加而增大；当活性炭含量一定时，支撑体的纯水通量随烧成温度增加而降低。Bissett 等<sup>[19]</sup>认为，多孔陶瓷的纯水通量 J 与平均孔径 r 和孔隙率 ε 的关系如式(3)所示：

$$J = \frac{\epsilon r^2 \Delta P}{\tau 8 \eta \Delta x} \quad (3)$$

式中：τ 为曲折度；η 为渗透液的黏度；ΔP 为渗透液进出口两端的压差；Δx 为多孔陶瓷的厚度。

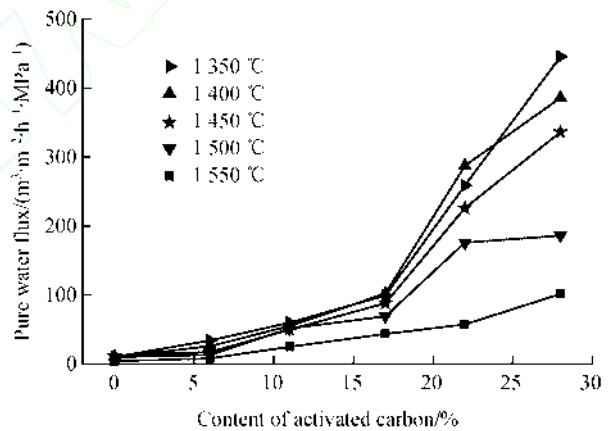


图4 不同温度烧成的支撑体的纯水通量与活性炭含量的关系

Fig. 4 Pure water flux of porous alumina support calcined at different temperatures as a function of activated carbon content

当烧成温度一定，活性炭含量为 0~17%时，支撑体的平均孔径随活性炭含量的增加变化较小，孔隙率变化也不明显，使得支撑体的纯水通量变化较小；当活性炭含量超过 17%时，支撑体的平均孔径明显增大，造成支撑体的纯水通量显著增大。可见，支撑体的平均孔径对纯水通量的影响是主要的。上述研究表明：当烧成温度为 1450 °C、活性炭含量为 17%时，可以获得孔隙率高、纯水通量大，平均孔径为 1~2 μm 的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 支撑体。

### 2.3 多孔 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 支撑体抗弯强度

图 5 为不同温度条件下烧成的支撑体的三点抗弯强度与活性炭含量的关系。由图 5 可见，当烧成温度为 1350 °C、活性炭含量为 0~28% 时，支撑体的抗弯强度均低于 20 MPa。这是因为在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 烧结初始阶段，颗粒之间未形成充分的颈部连接，使得支撑体强度偏低；随烧成温度提高，在活性炭含量为 6%~11% 时，支撑体强度达到最大值，当高于或

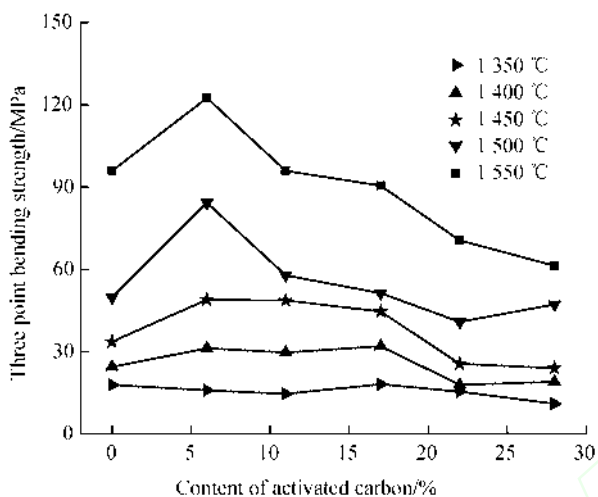


图 5 不同温度烧成的支撑体三点抗弯强度与活性炭含量的关系

Fig. 5 Three point bending strength of porous alumina support calcined at different temperatures as a function of activated carbon content

低于此含量时，支撑体三点抗弯强度均逐渐降低。Kingery 等<sup>[20]</sup>认为，陶瓷材料孔隙率的差异是造成其抗弯强度具有较大差别的主要原因。

### 2.4 多孔 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 支撑体微观结构

图 6 和图 7 分别为 1450 °C 烧成的不同活性炭含量支撑体的表面和断面形貌扫描电子显微镜 (SEM) 照片。由图 6 和图 7 可见，随着活性炭含量的增加，支撑体的孔径逐渐增大，当活性炭含量在 17%~28% 时，颗粒颈部的连接程度明显增大，局部区域出现晶粒长大(如图 7d~图 7f 中箭头所示)。

由于活性炭的氧化过程是放热反应，放出的热量随活性炭含量的增加而增大<sup>[17]</sup>，从而造成支撑体中局部温度过高，促进了颗粒烧结。颗粒颈部的连接程度增大<sup>[21]</sup>，导致晶粒长大<sup>[19,21]</sup>。孔隙率的增大与晶粒的长大会降低支撑体的机械强度<sup>[20]</sup>，而颗粒颈部连接程度的增大可提高支撑体的机械强度<sup>[22]</sup>，三者共同作用使得抗弯强度产生如图 5 所示的变化。当烧成温度为 1450 °C、活性炭含量为 17% 的支撑体具有孔隙率(45.8%)高、抗弯强度(44.6 MPa)大、孔径分布(平均孔径约为 2 μm)窄、纯水通量高[88 m<sup>3</sup>/(m<sup>2</sup>·h·MPa)]等特点。

### 2.5 多孔 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 支撑体耐酸碱腐蚀性能

图 8 为 1450 °C 烧成的样品 A100/0 和样品 A83/17 的三点抗弯强度随酸碱腐蚀时间延长的变

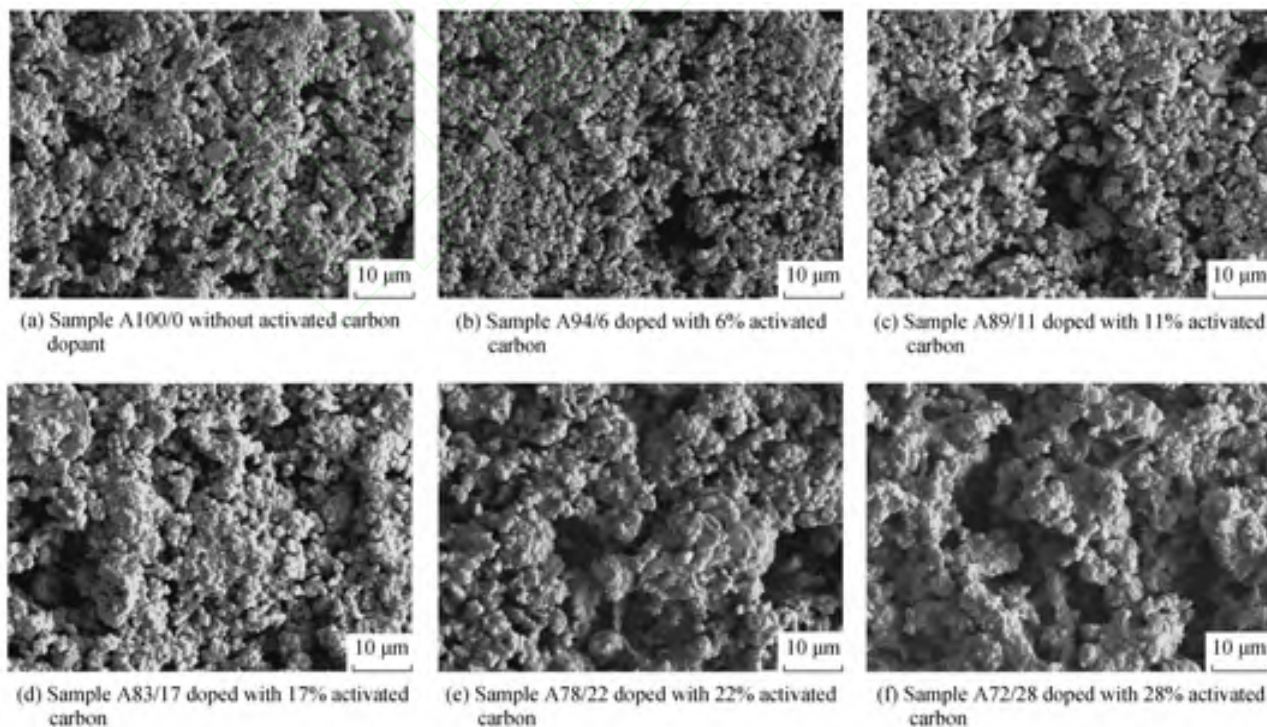


图 6 1450 °C 烧成的不同活性炭含量 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 支撑体表面形貌 SEM 照片

Fig. 6 SEM photographs of surface of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support with various activated carbon contents calcined at 1450 °C

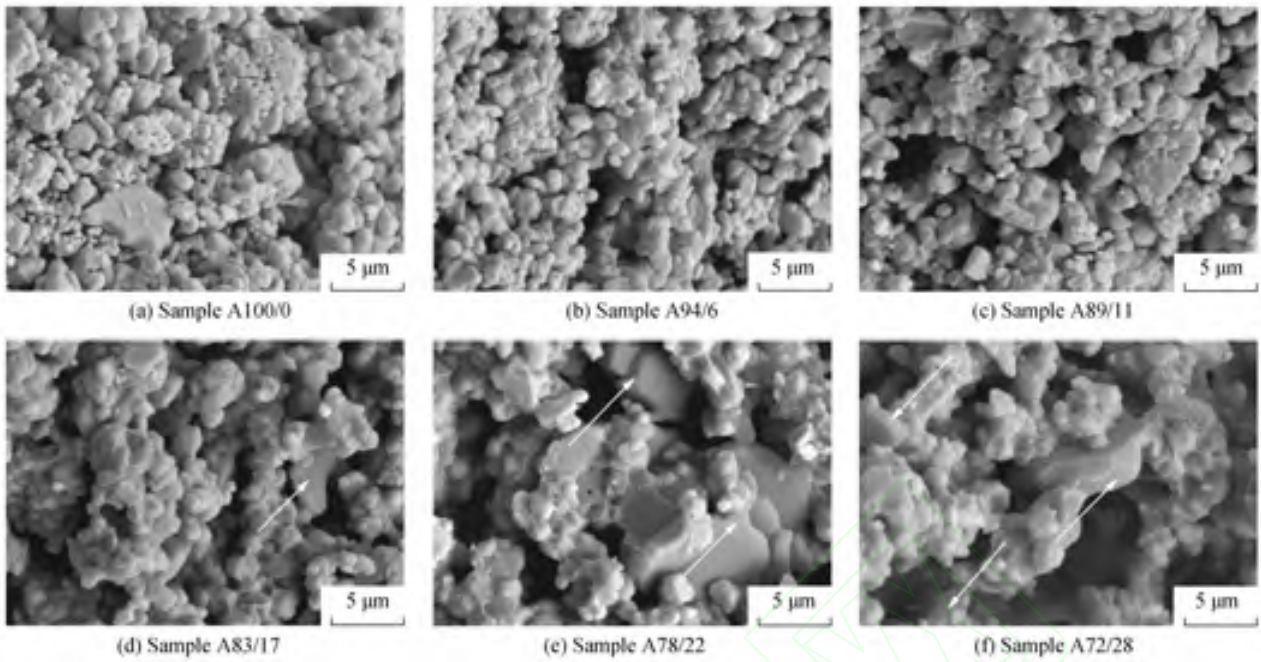
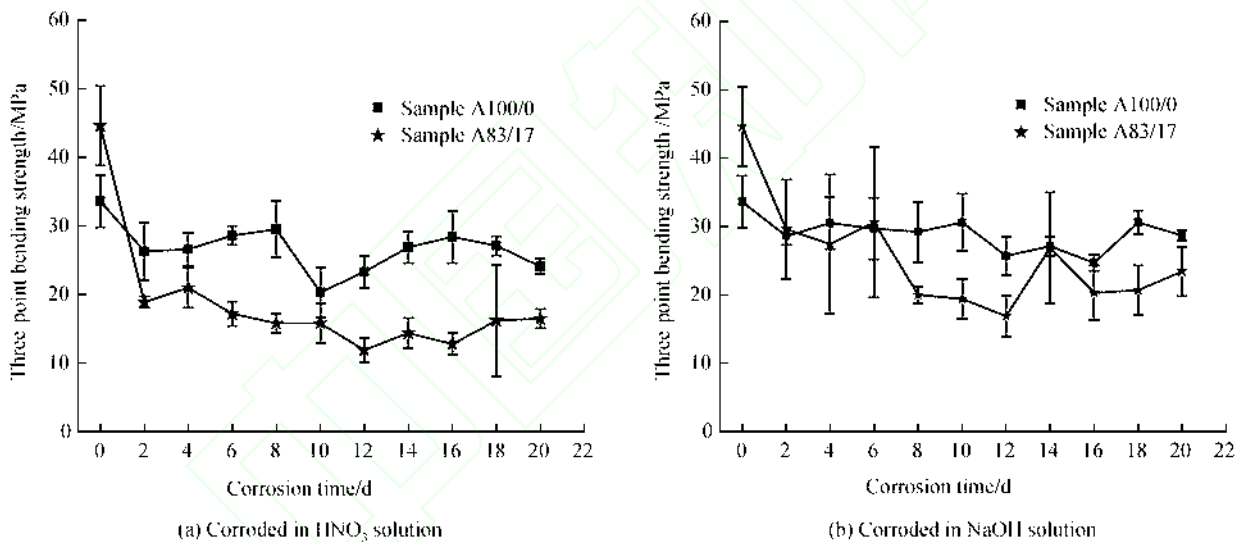


图 7 1450 烧成的不同活性炭含量 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 支撑体断面形貌的 SEM 照片

Fig. 7 SEM photographs of fracture surface of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support with various activated carbon contents calcined at 1450



Corrosive solution temperature is 80 °C; Mass fraction of HNO<sub>3</sub> solution and NaOH solution is 10%, the same below.

图 8 1450 烧成的样品 A100/0 和样品 A83/17 的三点抗弯强度随腐蚀时间的变化

Fig. 8 Three point bending strength of samples A100/0 and A83/17 calcined at 1450 °C as a function of immersing time

化。由图 8 可见，支撑体中加入活性炭后，其耐酸碱性能均有所降低，值得注意的是，其耐碱性能略大于耐酸性能。经过 NaOH 溶液腐蚀 20 d 后，样品 A83/17 的三点抗弯强度仍可保持在 23.4 MPa。

图 9 为 1450 °C 烧成的样品 A100/0 和样品 A83/17 腐蚀前后表面微观形貌的 SEM 照片。由图 9 可见，经过 10% 的 HNO<sub>3</sub> 腐蚀 20 d 后，样品 A100/0 微观结构变化不大，但 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒边界变得模糊，这是由于硝酸对支撑体的腐蚀主要表现为对晶界处杂质的溶解<sup>[23]</sup>；经过 NaOH 溶液腐蚀后，样品

A100/0 的微观结构发生了明显改变，支撑体微结构由颗粒间的相互连接转变为出现许多针状结构。对于样品 A83/17，经过 HNO<sub>3</sub> 腐蚀后，支撑体中颗粒变为更规则的球形，颗粒之间的堆积更加疏松；而经过 NaOH 溶液腐蚀后，其微观针状结构相比样品 A100/0 表现得更为明显。这可能是因为 NaOH 溶液对颗粒颈部产生了腐蚀<sup>[22]</sup>，以及由于晶界处的颗粒暴露于空气中，更易于受到碱溶液的溶解<sup>[24]</sup>，从而造成支撑体微结构的变化。图 10 为 1450 °C 烧成的样品 A100/0 和样品 A83/17 经酸碱腐蚀前后的 X 射

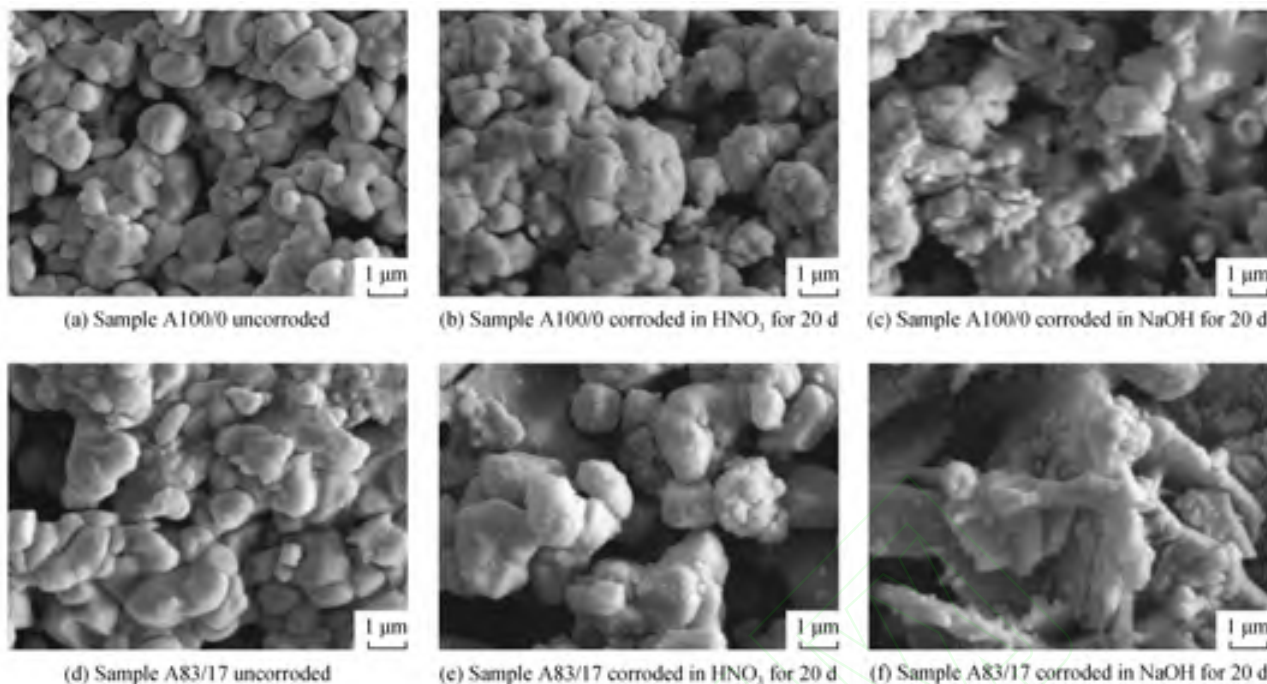


图 9 1450 烧成的样品 A100/0 和样品 A83/17 腐蚀前后表面形貌的 SEM 照片

Fig. 9 SEM photos of surface of samples A100/0 and A83/17 calcined at 1450 °C for 2 h before and after corrosion

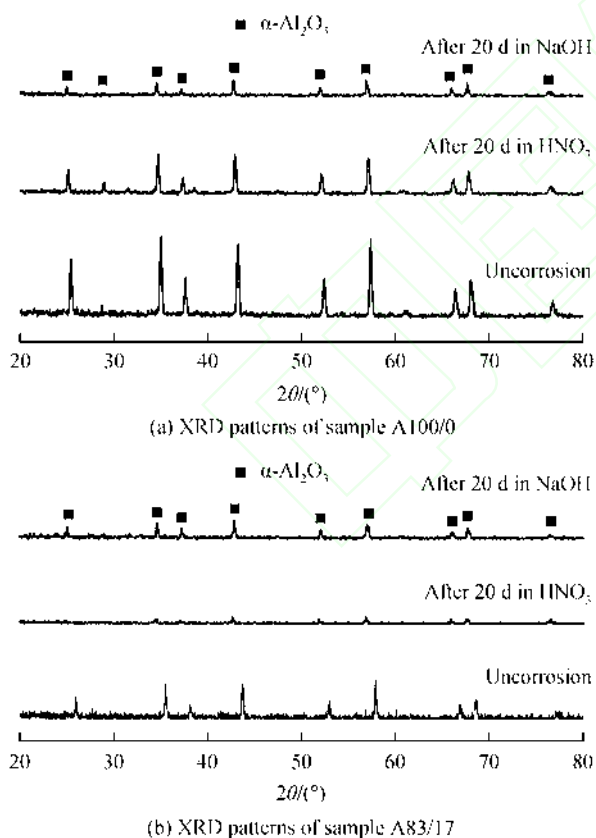


图 10 1450 烧成的样品 A100/0 和样品 A83/17 腐蚀前后的 XRD 谱

Fig. 10 XRD patterns of samples A100/0 and A83/17 calcined at 1450 °C for 2 h before and after immersed in HNO<sub>3</sub> solution or NaOH solution

线衍射(XRD)谱。由图 10 可见：样品 A100/0 腐蚀前后的晶型仍以  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  为主，但经过碱腐蚀后，其衍射峰强度明显降低，表明样品 A100/0 在碱溶液中更容易腐蚀；样品 A83/17 经酸腐蚀后， $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  衍射峰强度明显减弱，结合图 9 腐蚀前后的 SEM 照片，分析认为可能是支撑体表面形成的较多针状不定型结构包覆在  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  颗粒表面，造成  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  衍射峰强度明显减弱，说明样品 A83/17 在酸溶液中的稳定性较差，这与图 8 经酸、碱腐蚀后支撑体强度的变化相吻合。在后续研究中将从提高氧化铝纯度以及改善氧化铝颗粒之间烧结颈部的组成方面着手提高支撑体的耐酸、碱腐蚀性能。

### 3 结 论

1) 以  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  为原料、活性炭为成孔剂，制备出高孔隙率多孔  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷膜支撑体。活性炭的加入显著提高了支撑体的孔隙率，进而增大其渗透性能。

2) 当活性炭含量为 17%、烧成温度为 1450 °C 时，支撑体的孔隙率、平均孔径、三点抗弯强度和纯水通量分别达到 45.8%、2.1  $\mu\text{m}$ 、44.6 MPa 和 88  $\text{m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{MPa})$ 。经过 80 °C、10% NaOH 溶液腐蚀 20 d 后，支撑体的三点抗弯强度仍可达到 23.4 MPa。

#### 参考文献：

[1] MALLADA R, MENENDEZ M. Inorganic Membranes Synthesis,

- Characterization and Application [M]. Amsterdam: Elsevier Press, 2008: 177–215.
- [2] 漆虹, 江晓璐, 李世大, 等. 具有梯度孔结构多孔陶瓷膜支撑体的制备[J]. 硅酸盐学报, 2011, 39(2): 239–245.  
QI Hong, JIANG Xiaoluo, LI Shida, et al. J Chin Ceram Soc, 2011, 39(2): 239–245.
- [3] COLLIER A K, LIU W, WANG J G, et al. Alpha-alumina inorganic membrane support and method of making the same [P]. US Patent, 0138569. 2008–6–12.
- [4] CHEVALIER E, CHULIA D, POUGET C, et al. Fabrication of porous substrates: a review of processes using pore forming agents in the biomaterial field [J]. J Pharm Sci, 2008, 97(3): 1135–1154.
- [5] FUKUSHIMA M, NAKATA M, ZHOU Y, et al. Fabrication and properties of ultra highly porous silicon carbide by the gelation-freezing method [J]. J Eur Ceram Soc, 2010, 30: 2889–2896.
- [6] GREGOROVÁ E, PABST W. Process control and optimized preparation of porous alumina ceramics by starch consolidation casting [J]. J Eur Ceram Soc, 2011, 31: 2073–2081.
- [7] KE X B, ZHENG Z F, LIU H W, et al. High-flux ceramic membranes with a nanomesh of metal oxide nanofibers [J]. J Phys Chem B, 2008, 112: 5000–5006.
- [8] 王少锋, 汪长安, 孙加林. 原位反应锆英石结合的多孔 SiC 陶瓷的制备[J]. 硅酸盐学报, 2011, 39(3): 502–506.  
WANG Shaofeng, WANG Changan, SUN Jialin. J Chin Ceram Soc, 2011, 39(3): 502–506.
- [9] MORANCAIS A, LOUVET F, SMITH D S, et al. High porosity SiC ceramics prepared *via* a process involving an SHS stage [J]. J Eur Ceram Soc, 2003, 23: 1949–1956.
- [10] QIU J F, LI J T, SMIRNOV K L. Combustion synthesis of high porosity SiC foam with nanosized grains [J]. Ceram Int, 2010, 36: 1901–1904.
- [11] KIM Y-W, EOM J-H. Processing of porous silicon carbide ceramics from carbon-filled polysiloxane by extrusion and carbothermal reduction [J]. J Am Ceram Soc, 2008, 91(4): 1361–1364.
- [12] MACA K, DOBSAK P, BOCCACCINI A R. Fabrication of graded porous ceramics using alumina-carbon powder mixtures [J]. Ceram Int, 2001, 27: 577–584.
- [13] BELOUATEK A, OUAGUED A, BELHAKEM M, et al. Filtration performance of microporous ceramic supports [J]. J Biochem Bioph Meth, 2008, 70: 1174–1179.
- [14] CORBIN S F, LEE J, QIAO X. Influence of green formulation and pyrolyzable particulates on the porous microstructure and sintering characteristics of tape cast ceramics [J]. J Am Ceram Soc, 2001, 84(1): 41–47.
- [15] 漆虹, 邢卫红, 范益群. 保温时间对低温烧成管式多孔陶瓷膜支撑体性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2011, 39(3): 507–511.  
QI Hong, XING Weihong, FAN Yiqun. J Chin Ceram Soc, 2011, 39(3): 507–511.
- [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, 1996, 22(2): 80–84.  
HUANG Pei, XING Weihong, XU Nanping, et al. Technol Water Treat (in Chinese), 1996, 22(2): 80–84.
- [17] PARK K. Characteristics of porous BaTiO<sub>3</sub>-based PTC thermistors fabricated by adding graphite powders [J]. Mater Sci Eng B, 2004, 107: 19–26.
- [18] DING S Q, ZENG Y-P, JIANG D L. *In-situ* reaction bonding of porous SiC ceramics [J]. Mater Charact, 2008, 59: 140–143.
- [19] BISSETT H, ZAH J, KRIEG H M. Manufacture and optimization of tubular ceramic membrane supports [J]. Powder Technol, 2008, 181: 57–66.
- [20] KINGERY W D, BOWEN H K, UHLMANN D R. 陶瓷导论[M]. 2 版. 北京: 高等教育出版社, 2010: 669–682.  
KINGERY W D, BOWEN H K, UHLMANN D R. Introduction to ceramics (in Chinese). 2th Ed. Beijing: Higher Education Press, 2010: 669–682.
- [21] SHE J H, OHJI T. Fabrication and characterization of highly porous mullite ceramics [J]. Mater Chem Phys, 2003, 80: 610–614.
- [22] DONG Y C, LIN B, ZHOU J E, et al. Corrosion resistance characterization of porous alumina membrane supports [J]. Mater Charact, 2011, 62: 409–418.
- [23] ČURKOVIĆ L, JELAČA M F, KURAJICA S. Corrosion behavior of alumina ceramics in aqueous HCl and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions [J]. Corros Sci, 2008, 50: 872–878.
- [24] SATO T, SATO S, OKUWAKI A. Corrosion behavior of alumina ceramics in caustic alkaline solutions at high temperatures [J]. J Am Ceram Soc, 1991, 74(12): 3081–3084.