



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101528329 B

(45) 授权公告日 2013. 07. 10

(21) 申请号 200780038792. X

C04B 41/87(2006. 01)

(22) 申请日 2007. 10. 18

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

US 5342431 A, 1994. 08. 30,

284400/2006 2006. 10. 18 JP

审查员 唐焕威

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 04. 17

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2007/070763 2007. 10. 18

(87) PCT申请的公布数据

W02008/050814 EN 2008. 05. 02

(73) 专利权人 日本碍子株式会社

地址 日本爱知县

(72) 发明人 矶村学 菱木达也 和田一郎

(74) 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司

11243

代理人 钟晶

(51) Int. Cl.

B01D 71/02(2006. 01)

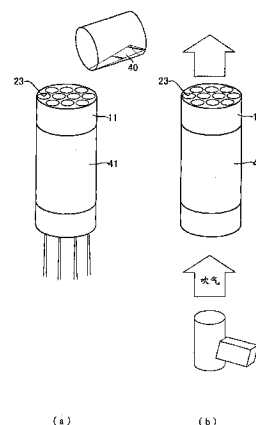
权利要求书1页 说明书8页 附图3页

(54) 发明名称

陶瓷多孔膜的制造方法以及陶瓷过滤器的制造方法

(57) 摘要

本发明提供一种薄的、均匀的且缺陷少的陶瓷多孔膜的制造方法,其以较少的成膜次数来成膜,以及含有该多孔膜的陶瓷过滤器的制造方法。在多孔基体构件(11)上形成平均孔径小于该多孔基体构件(11)的UF膜(14),在UF膜(14)上沉积陶瓷溶胶(40),通过吹气体来干燥陶瓷溶胶(40),然后烧成,形成陶瓷多孔膜(1),其平均孔径小于UF膜(14)的平均孔径。



1. 一种陶瓷多孔膜的制造方法,包括:在氧化钛基体构件的表面上沉积陶瓷溶胶;干燥陶瓷溶胶;然后对具有陶瓷溶胶的基体构件烧成以在该基体构件上形成陶瓷多孔膜,其中,沿着沉积有陶瓷溶胶的基体构件的表面吹气体,而使所述气体与所述基体构件的表面接触,来干燥陶瓷溶胶,所述气体的温度为 $10 \sim 80^{\circ}\text{C}$,其速度为 $0.1 \sim 100\text{m/秒}$,所述基体构件的最外表面层是UF膜,所述陶瓷溶胶中二氧化硅的浓度为 $0.1 \sim 2.0\text{wt}\%$,所述陶瓷溶胶的溶剂含有 $50\text{wt}\%$ 以上的乙醇,所述基体构件的最外表面层的平均孔径在 $0.5 \sim 20\text{nm}$ 的范围内。

2. 一种陶瓷多孔膜的制造方法,包括:在氧化钛基体构件的表面上沉积陶瓷溶胶;干燥陶瓷溶胶;然后对具有陶瓷溶胶的基体构件烧成以在该基体构件上形成陶瓷多孔膜,其中,将陶瓷溶胶施加到所述基体构件的表面,使陶瓷溶胶由于自身重量向下滴落,并且脱离该基体构件表面,未脱离的陶瓷溶胶沉积在所述基体构件的表面上,

其中,沿着沉积有陶瓷溶胶的基体构件的表面吹气体,而使所述气体与所述基体构件的表面接触,来干燥陶瓷溶胶,所述气体的温度为 $10 \sim 80^{\circ}\text{C}$,其速度为 $0.1 \sim 100\text{m/秒}$,所述基体构件的最外表面层是UF膜,所述陶瓷溶胶中二氧化硅的浓度为 $0.1 \sim 2.0\text{wt}\%$,所述陶瓷溶胶的溶剂含有 $50\text{wt}\%$ 以上的乙醇,所述基体构件的最外表面层的平均孔径在 $0.5 \sim 20\text{nm}$ 的范围内。

3. 一种陶瓷过滤器的制造方法,包括:在氧化钛基体构件的表面上沉积陶瓷溶胶;干燥陶瓷溶胶;然后对具有陶瓷溶胶的基体构件烧成以在该基体构件上形成陶瓷多孔膜,其中,沿着沉积有陶瓷溶胶的基体构件的表面吹气体,而使所述气体与所述基体构件的表面接触,来干燥陶瓷溶胶,所述气体的温度为 $10 \sim 80^{\circ}\text{C}$,其速度为 $0.1 \sim 100\text{m/秒}$,所述基体构件的最外表面层是UF膜,所述陶瓷溶胶中二氧化硅的浓度为 $0.1 \sim 2.0\text{wt}\%$,所述陶瓷溶胶的溶剂含有 $50\text{wt}\%$ 以上的乙醇,所述基体构件的最外表面层的平均孔径在 $0.5 \sim 20\text{nm}$ 的范围内。

4. 一种陶瓷过滤器的制造方法,包括:在氧化钛基体构件的表面上沉积陶瓷溶胶;干燥陶瓷溶胶;然后对具有陶瓷溶胶的基体构件烧成以在该基体构件上形成陶瓷多孔膜,其中,将陶瓷溶胶施加到所述基体构件的表面,使陶瓷溶胶由于自身重量向下滴落,并且脱离该基体构件的表面,未脱离的陶瓷溶胶沉积在所述基体构件的表面上,

其中,沿着沉积有陶瓷溶胶的基体构件的表面吹气体,而使所述气体与所述基体构件的表面接触,来干燥陶瓷溶胶,所述气体的温度为 $10 \sim 80^{\circ}\text{C}$,其速度为 $0.1 \sim 100\text{m/秒}$,所述基体构件的最外表面层是UF膜,所述陶瓷溶胶中二氧化硅的浓度为 $0.1 \sim 2.0\text{wt}\%$,所述陶瓷溶胶的溶剂含有 $50\text{wt}\%$ 以上的乙醇,所述基体构件的最外表面层的平均孔径在 $0.5 \sim 20\text{nm}$ 的范围内。

陶瓷多孔膜的制造方法以及陶瓷过滤器的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及陶瓷多孔膜的制造方法及陶瓷过滤器的制造方法。更具体地,本发明涉及一种薄的、均匀的且缺陷少的陶瓷多孔膜的制造方法,以及含有该陶瓷多孔膜的陶瓷过滤器的制造方法。

背景技术

[0002] 迄今为止,已知有各种在多孔基体构件上制造陶瓷多孔膜的方法。例如,已知有热涂层法(参见非专利文献1)。该方法是使用含有陶瓷溶胶的布来摩擦管状基体构件来施加溶胶,从而在加热的管状基体构件的外表面上形成多孔膜。

[0003] 还已知一种通过形成过滤膜来在多孔基体构件的内表面上形成多孔膜的方法,该基体构件具有管状或圆筒状莲藕样的整块状(参见专利文献1和2)。将多孔基体构件的外表面保持在比其内表面的压力低的压力下,从而使内表面与溶胶溶液接触以在多孔基体构件的内表面形成膜。

[0004] 专利文献1:日本专利申请特开3-267129

[0005] 专利文献2:日本专利申请特开61-238315

[0006] 非专利文献1:Journal of Membrane Science, 149(1988), 127 ~ 135

[0007] 但是,热涂层法的问题在于,无法在基体构件的整个表面均匀地成膜,而且只能在管状基体构件的外表面上成膜。该方法不能用于整块型的基体。另一方面,在形成过滤膜的方法中,在对形成的膜进行干燥期间,在基体的孔中存在的溶剂会从成膜一侧向外溢出而导致膜的剥离。结果是在烧成后的基体表面上形成的多孔膜中产生缺陷。虽然浸涂法可以用于整块型的基体,但是所需要的成膜次数多。

发明内容

[0008] 本发明的目的是提供一种薄且均匀的陶瓷多孔膜的制造方法,可以减少成膜次数并且膜的缺陷少,以及一种包括所述陶瓷多孔膜的陶瓷过滤器的制造方法。尤其是,本发明的目的在于提供一种孔径为1nm以下的陶瓷多孔膜的制造方法,以及一种适用于从醇、乙酸等中的脱水的陶瓷过滤器的制造方法。

[0009] 本发明人发现,通过在基体构件上沉积陶瓷溶胶,用吹气体(blowed air)来干燥陶瓷溶胶,然后烧成具有陶瓷溶胶的基体构件,从而在该基体构件上形成陶瓷多孔膜,从而实现上述目的。即,根据本发明,提供如下的陶瓷多孔膜的制造方法以及陶瓷过滤器的制造方法。

[0010] 1. 一种陶瓷多孔膜的制造方法,包括:在基体构件的表面上沉积陶瓷溶胶;干燥陶瓷溶胶;然后对具有陶瓷溶胶的基体构件进行烧成以在该基体构件上形成陶瓷多孔膜,其中,沿着沉积有陶瓷溶胶的基体构件的表面吹气体,而使所述气体与所述基体构件的表面接触,来干燥陶瓷溶胶。

[0011] 2. 一种陶瓷多孔膜的制造方法,包括:在基体构件的表面上沉积陶瓷溶胶;干燥

陶瓷溶胶 ;然后对具有陶瓷溶胶的基体构件进行烧成以在该基体构件上形成陶瓷多孔膜,其中,将陶瓷溶胶施加到所述基体构件的表面,使陶瓷溶胶由于自身重量向下滴落,并且脱离该基体构件的表面,未脱离的陶瓷溶胶沉积在所述基体构件的表面上。

[0012] 3. 根据上述 2 所述的陶瓷多孔膜的制造方法,其中,沿着沉积有陶瓷溶胶的基体构件的表面吹气体,而使所述气体与所述基体构件的表面接触,来干燥陶瓷溶胶。

[0013] 4. 根据上述 1~3 中任一项所述的陶瓷多孔膜的制造方法,其中,所述陶瓷溶胶的溶剂含有 50wt% 以上的乙醇。

[0014] 5. 根据上述 1~4 中任一项所述的陶瓷多孔膜的制造方法,其中,所述基体构件的最外表面层的平均孔径在 0.5~20nm 的范围内。

[0015] 6. 根据上述 1~5 中任一项所述的陶瓷多孔膜的制造方法,其中,所述陶瓷溶胶的一种成分是二氧化硅。

[0016] 7. 一种陶瓷过滤器的制造方法,包括:在基体构件的表面上沉积陶瓷溶胶;干燥陶瓷溶胶;然后对具有陶瓷溶胶的基体构件进行烧成以在该基体构件上形成陶瓷多孔膜,其中,沿着沉积有陶瓷溶胶的基体构件的表面吹气体,而使所述气体与所述基体构件的表面接触,来干燥陶瓷溶胶。

[0017] 8. 一种陶瓷过滤器的制造方法,包括:在基体构件的表面上沉积陶瓷溶胶;干燥陶瓷溶胶;然后对具有陶瓷溶胶的基体构件进行烧成以在基体构件上形成陶瓷多孔膜,其中,将陶瓷溶胶施加到所述基体构件的表面,使陶瓷溶胶由于自身重量向下滴落,并且脱离该基体构件的表面,未脱离的陶瓷溶胶沉积在所述基体构件的表面上。

[0018] 9. 根据上述 8 所述的陶瓷过滤器的制造方法,其中,沿着沉积有陶瓷溶胶的基体构件的表面吹气体,而使所述气体与所述基体构件的表面接触,来干燥陶瓷溶胶。

[0019] 10. 根据上述 7~9 中任一项所述的陶瓷过滤器的制造方法,其中,所述陶瓷溶胶的溶剂含有 50wt% 以上的乙醇。

[0020] 11. 根据上述 7~10 中任一项所述的陶瓷过滤器的制造方法,其中,所述基体构件的最外表面层的平均孔径在 0.5~20nm 的范围内。

[0021] 12. 根据上述 7~11 中任一项所述的陶瓷过滤器的制造方法,其中,所述陶瓷溶胶的一种成分是二氧化硅。

[0022] 根据本发明的陶瓷多孔膜的制造方法和陶瓷过滤器的制造方法,在基体构件的表面上沉积陶瓷溶胶,用吹气体来干燥陶瓷溶胶,然后烧成,从而可以致密地形成陶瓷多孔膜。如果以这种吹气体的方式来干燥溶胶,则致密地形成陶瓷多孔膜,从而可以制造具有细微平均孔径和高的分离性能的陶瓷多孔膜以及陶瓷过滤器。为了在基体构件的表面上沉积陶瓷溶胶,在该基体构件的表面上施加陶瓷溶胶,使陶瓷溶胶由于自身重量向下滴落,并且脱离基体构件表面,未脱离的陶瓷溶胶沉积在基体构件表面上。结果是,无论基体构件的长度如何,在垂直方向上不易造成沉积的陶瓷溶胶的量的差别,因而可以获得在长度方向上均匀的膜。本发明的制造方法特别适合制造具有 1nm 以下的平均孔径的陶瓷多孔膜,以及制造用于从醇、乙酸等中脱水的陶瓷过滤器。

附图说明

[0023] 图 1 是根据本发明的一个实施方式的陶瓷过滤器的截面图。

[0024] 图 2 是根据本发明的一个实施方式的陶瓷过滤器的立体图。

[0025] 图 3(a)、(b) 是根据本发明制造陶瓷过滤器的二氧化硅膜的方法的一个例子的示意图。

[0026] 图 4(a) ~ 4(e) 是没有形成 UF 膜时的二氧化硅膜的说明图。

具体实施方式

[0027] 结合附图描述本发明的实施方式,但本发明并不限于以下实施方式,在不脱离本发明的范围内可以进行改变、改良和改善。

[0028] 图 1 显示了通过本发明的制造方法形成的陶瓷多孔膜 1。UF 膜 14 形成于微滤膜(MF 膜)11 上,UF 膜 14 是孔径为 0.5 ~ 20nm 的超滤膜,陶瓷多孔膜 1 形成于 UF 膜 14 上。UF 膜 14 可以使用例如二氧化钛。假定陶瓷多孔膜具有陶瓷溶胶层叠多次而形成的多层的结构。

[0029] 如果如上所述,在 UF 膜 14 上形成陶瓷多孔膜 1,由于 UF 膜的膜表面是光滑的且缺陷少,陶瓷多孔膜 1 可以形成得薄且没有缺陷。即,可以廉价地制备具有高分离性和高通量的陶瓷多孔膜 1。

[0030] 另一方面,如果不形成 UF 膜 14 而在微滤膜(MF 膜)上形成陶瓷多孔膜 1,由于 MF 膜的表面的不平整性,为了用陶瓷多孔膜 1 来覆盖整个表面就需要形成厚的陶瓷层,由此导致低通量。由于 MF 膜的表面的不平整性,陶瓷多孔膜 1 也变得不均匀,易于产生例如开裂的缺陷。从而导致低的分离性能。进而,为了防止裂纹的产生,只能一次性地形成唯一的薄膜。如果步骤数增加,则会增加成本,因此优选形成 UF 膜 14,UF 膜 14 的表面被认为是基体构件的表面,陶瓷多孔膜 1 形成于基体构件的表面上。

[0031] 如果将 UF 膜 14 作为基体构件来形成陶瓷多孔膜 1,且陶瓷多孔膜 1 形成于 UF 膜 14 上,则可以形成具有较少缺陷的陶瓷多孔膜 1,即可以形成具有高分离性的陶瓷多孔膜 1。基体构件的最外表面层是将要形成的膜的基底层,也就是 UF 膜 14。根据后述的方法,即浆料从基体构件的上部向下滴落的同时与基体构件接触,并且沉积在基体构件上,由于在基体构件的成膜的表面上没有施加任何液压,在毛细作用力的作用下,陶瓷溶胶渗透到 UF 膜 14,而抑制了在具有较大孔洞的基体构件(例如多孔基体构件 11)中的渗透。即使在基体构件的长度方向,也不易造成在垂直方向上的陶瓷溶胶沉积量的差异,可以获得在长度方向上的均匀膜。进而,如果向基体构件吹空气来干燥,可以致密地形成陶瓷多孔膜 1。

[0032] 以下,参照图 2 来说明具有根据本发明的制造方法形成的陶瓷多孔膜 1 的陶瓷过滤器 10。本发明的陶瓷过滤器 10 具有整块的形状,包括由隔壁 22 分隔成以形成轴向通路的多个孔格 23。在本实施方式中,孔格 23 具有圆形的截面,图 1 所示的陶瓷多孔膜形成在孔格的内壁表面。孔格 23 还可以形成为例如六边形或四边形的截面。根据这样的结构,例如,当混合物(例如水和乙酸)从入口端表面 25 被导入到孔格 23 时,混合物的一种组成组分被在孔格 23 的内壁上形成的二氧化硅薄膜 1 所分离,透过多孔隔壁 22 而从陶瓷过滤器 10 的最外壁排出,因而可以分离混合物。这样,在陶瓷过滤器 10 中形成的陶瓷多孔膜 1 就被用作分离膜,对于例如水和乙醇、或者水和乙酸具有高的分离性能。

[0033] 多孔基体构件 11,其基体构件的主体是通过将多孔原料进行挤出等形成的柱状整块型的过滤元件。对于多孔原料,例如可以使用氧化铝,因为该原料具有抗腐蚀性能,过滤

部分的孔径几乎不随着温度的变化而改变,可以获得足够的强度。然而,除了氧化铝,陶瓷原料还可以使用堇青石、莫来石或碳化硅。多孔基体构件 11 是多孔质体,其将要施加陶瓷多孔膜 1 的表面(最外表面层)的孔径优选为 $0.5 \sim 20\text{nm}$,更优选为 $0.5 \sim 10\text{nm}$,即具有大量小孔径的孔。在该多孔质体的表面,可以形成具有上述范围的孔径的多孔膜(图 1 的实施方式中,UF 膜 14 构成了上述范围的最外层表面层)。

[0034] 由于本发明的陶瓷多孔膜 1 形成于多孔基体构件 11 的内周面(内壁表面),优选使用相对较长的、长度为 50cm 以上的圆柱型基体,或具有莲藕形状的多孔基体构件。

[0035] 以下,参照图 3(a) 和 3(b) 来说明制造陶瓷多孔膜 1 的方法。首先,准备用于形成陶瓷多孔膜 1 的涂层液 40(硅胶液)。为了制备涂层液 40,将四乙氧基硅烷在存在硝酸的条件下在 50°C 下水解 5 小时,以形成溶胶液,将该溶胶液用乙醇稀释,并且调整至以二氧化硅表示为 $0.1 \sim 2.0\text{wt}\%$ 的浓度。如果二氧化硅浓度高达 $2.5\text{wt}\%$ 以上,则易于产生膜变厚和开裂,但是使膜具有完全的分离性的重复涂膜次数的量降低。另一方面,如果二氧化硅浓度低,则膜就会变薄,不易产生裂纹,但是涂膜次数的量会增加。在第一次涂膜时,由于大量的涂层液会渗入到基底构件,要降低二氧化硅的浓度。在第二次涂膜时,可以增加二氧化硅的浓度(例如,第一次涂膜时涂层液的二氧化硅浓度设定为 $0.35\text{wt}\%$,而第二次以后的涂层液的浓度设定为 $0.7\text{wt}\%$,则可以获得缺陷少的膜)。

[0036] 假定由乙醇稀释的涂层液的乙醇浓度为 $50 \sim 99.5\%$ 。涂层液还可以由水来替代乙醇来进行稀释,但当由乙醇进行稀释时,可以在一次成膜过程中形成薄的膜,且可以获得具有高通量的膜。在此,作为陶瓷溶胶的一个组分,使用了二氧化硅,还可以使用含有氧化钛或氧化锆组分的溶胶来替代硅溶胶。

[0037] 其次,如图 3(a) 所示,将多孔基体构件 11 的外周面由掩模带 41 所覆盖。将多孔基体构件 11 固定于例如开口漏斗(未图示)的低端,使得涂层液(硅溶胶液)40 从基体构件的上部通过孔格 23。也就是说,使得硅溶胶沉积于孔格 23 的表面。用手晃动多孔构件 11 几次,将多余的溶胶液甩出和去除。

[0038] 然后,如例如图 3(b) 所示,用吹风机等将空气吹向孔格以干燥孔格,空气的温度优选为 $10 \sim 80^\circ\text{C}$ 。如果吹过温度低于 10°C 的空气,将不能对沉积于孔格表面的硅溶胶进行干燥。因此,不能获得致密膜,并且该膜具有大孔径。如果吹过温度高于 80°C 的空气,则会在膜表面易于形成所不希望的裂纹。用于干燥的空气通过孔格的速度设定为 $0.1 \sim 100\text{m}/\text{秒}$,如果空气通过孔格的速度低于 $0.1\text{m}/\text{秒}$,则会极大延长干燥所需时间。如果空气通过孔格的速度大于 $100\text{m}/\text{秒}$,则会在膜表面易于形成所不希望的裂纹。当以这样的方式吹气体来干燥溶胶时,则会在 UF 膜 14 上形成致密的二氧化硅膜 1。一般认为溶剂从膜表面来干燥是很重要的。因此,基体构件的外周面由掩模所覆盖可以防止含有硅溶胶的溶剂从基体构件侧挥发。

[0039] 然后,以 $100^\circ\text{C}/\text{小时}$ 的速度进行升温,在 500°C 保持 1 小时,再以 $100^\circ\text{C}/\text{小时}$ 的速度降温。将诸如流过涂层液(硅溶胶液)40、干燥、升温和降温的操作重复 $3 \sim 5$ 次。

[0040] 值得注意的是,形成二氧化硅膜 1 并不限于如图 3(a) 所示的流过硅溶胶液 40,还可以如图 3(b) 所示通过浸渍工序然后吹气体干燥的方法来制备膜。

[0041] 根据上述步骤,使用 UF 膜 14 作为基体构件,作为陶瓷多孔膜的二氧化硅膜 1 形成于 UF 膜 14 的表面。

[0042] 另一方面,如果如图 4(a) 所示在 MF 膜 11 上直接形成二氧化硅膜 1,即使形成如图 4(b) 所示的二氧化硅膜 1a,也不能覆盖整个表面,由于二氧化硅膜 1 的不平整性,易于在二氧化硅膜 1 中产生裂纹。如图 4(c) ~ 4(e) 所示,当层叠二氧化硅膜 1b、1c 和 1d 而形成厚膜时,虽然可以获得平坦的二氧化硅膜 1,但此情况下导致低的通量。随着步骤数的增加,成本也增加。

[0043] 另外,由于通过吹气体来干燥硅溶胶,在 UF 膜 14 上形成的二氧化硅膜 1 具有致密的结构,可以获得具有高分离度 (high resolution) 的膜。

[0044] 如上所述所获得的陶瓷过滤器 10,在内壁表面形成纳米级的薄膜状的二氧化硅膜 1,从而优选适用于分离混合液体等的过滤器。值得注意的,当用乙酸处理孔格 23 时,可以改善分离因子。具体地,当将陶瓷过滤器浸于乙酸溶液一定时间时,与没有浸入乙酸的过滤器相比,可以获得具有更高的分离因子的陶瓷过滤器。

[0045] 实施例

[0046] 通过实施例更加详细地说明本发明的制造方法,但本发明并不限于这些实施例。首先,说明本发明的多孔基体构件、陶瓷溶胶液以及成膜方法等。

[0047] 实施例 1 ~ 5

[0048] (1) 多孔基体构件

[0049] 使用具有 UF 膜的整块型 (外径 30mm,孔格内径 3mm×37 格,长度 65 ~ 1000mm) 材料来作为基体构件,其中 UF 膜的平均孔径为 0.5 ~ 30nm。需要注意的是,构件的两端部分由玻璃封闭。

[0050] (2) 陶瓷溶胶液

[0051] 在存在硝酸的条件下和在 5 ~ 100℃ 条件下使金属烷基氧化物水解 1 ~ 12 小时,获得各种硅溶胶、二氧化钛溶胶、氧化锆溶胶。所得到的溶胶液由水或醇稀释以获得涂层液。为了制造硅溶胶,将四乙氧基硅烷在存在硝酸的条件下和在 50℃ 水解 5 小时,以得到溶胶液,然后将该溶胶液用水或乙醇稀释,调节到以二氧化硅计 0.1 ~ 2.0wt% 的浓度。

[0052] (3) 成膜

[0053] (a) 液体注入

[0054] 样品 (多孔基体构件) 的外周面由掩模带 41 所覆盖,将多孔基体构件 11 置于漏斗的开口部,将 60ml 的硅溶胶液从构件的上部通过开口漏斗注入并流孔格。然后,移开开口漏斗,移动基体构件使得用手能晃动以去除多余的溶胶液。需要注意的是,在该成膜步骤中,需要确定在整个样品的内壁表面都形成了膜。

[0055] (b) 浸渍

[0056] 多孔基体构件的外周面没有覆盖掩模,但是将多孔基体构件置于成膜室中。然后,从基体构件的低端由供液泵以 1.0L/ 分钟的供液速度供给硅溶胶液。当剩余的溶胶液从基体构件的上端溢出时,停止供液,打开排液阀以将硅溶胶液从该系统中排出。然后,将基体构件移出成膜室,移动该基体构件并用手晃动,将多余的溶胶液排出。

[0057] (4) 干燥

[0058] (a) 吹空气

[0059] 由吹风机对注入硅溶胶的多孔基体构件 11 的孔格 23 干燥 1 ~ 2 小时,使得室温空气通过孔格。

[0060] (b) 调节湿度

[0061] 在温度为 30℃、相对湿度 50% 的干燥室内定量干燥, 来准备样品。

[0062] (5) 烧成

[0063] 将掩模带从样品的外周面除去, 由电炉以 100℃ / 小时的速度升温, 在 500℃ 保温 1 小时, 再以 100℃ / 小时的速度降温。需要注意的是, 将上述 (3) ~ (5) 的操作重复 4 次来获得实施例的样品。

[0064] 实施例 1

[0065] 改变陶瓷多孔膜的成膜方法和干燥方法, 研究成膜方法和干燥方法。具体的基体构件和陶瓷溶胶列于表 1。

[0066] 实施例 2

[0067] 改变陶瓷溶胶稀释溶液的浓度, 研究了稀释溶液的影响。具体的基体构件、陶瓷溶胶材料、成膜方法和干燥方法列于表 1。当陶瓷溶胶稀释溶液的浓度小于 50%, 则分离因子 α 也小于 50。

[0068] 实施例 3

[0069] 改变多孔基体构件的孔径来研究孔径的影响。当多孔基体构件的孔径超过 20nm 时, 分离因子 α 降低。

[0070] 实施例 4

[0071] 改变多孔基体构件的长度, 研究长度的影响。

[0072] 实施例 5

[0073] 改变陶瓷溶胶的浓度和成膜的次数, 研究浓度和成膜次数的影响。

[0074] 比较例 1

[0075] 该比较例显示了其中进行浸渍法成膜和调节湿度来干燥的情况的结果。

[0076] 评价

[0077] 进行水 - 乙醇的分离试验。具体的, 以 12L / 分钟的供液速度, 将温度为 70℃、乙醇浓度为 90% 的水溶液循环通过二氧化硅膜整块料 $\Phi 30 \times 65$ L (直径 30mm, 长 65mm (其中实施例 4 中的长度有不同)) 的孔格 (孔格内径为 3mm, 计 37 格)。从基体构件的侧面进行减压到真空度为约 2 ~ 5Pa, 由液氮收集器 (liquid Nitrogen trap) 收集从基体构件侧面渗透出的液体。由渗透前的原始溶液的乙醇浓度和渗透后的收集到的液体的乙醇浓度来计算分离因子。分离因子和通量列于表 1。

[0078]

表 1

编号	多孔基体构件			陶瓷溶胶			成膜		干燥	性能	
	材料	孔径 (μm)	长度 (mm)	材料	浓度 (wt %)	稀释溶 剂	乙醇浓度	方法	次数	分子	通量 $\text{Kg/m}^2\text{h}$
实施例 1-1	氧化钛	10	65	二氧化硅	1	乙醇	96%	注入	4	吹气 10	500
实施例 1-2	氧化钛	10	65	二氧化硅	1	乙醇	96%	浸渍	4	吹气 10	50
实施例 1-3	氧化钛	10	65	二氧化硅	1	乙醇	96%	注入	4	湿度调节	50
实施例 1-4	氧化钛	10	65	二氧化硅	1	乙醇	96%	注入	4	吹气 0.05	50
实施例 1-5	氧化钛	10	65	二氧化硅	1	乙醇	96%	注入	4	吹气 0.1	150
实施例 1-6	氧化钛	10	65	二氧化硅	1	乙醇	96%	注入	4	吹气 100	200
实施例 1-7	氧化钛	10	65	二氧化硅	1	乙醇	96%	注入	4	吹气 200	50
实施例 1-8	氧化钛	10	65	二氧化硅	1	乙醇	96%	注入	4	吹气 10	40
实施例 1-9	氧化钛	10	65	二氧化硅	1	乙醇	96%	注入	4	吹气 10	40
实施例 1-10	二氧化硅	10	65	二氧化硅	1	乙醇	96%	注入	4	吹气 10	50
实施例 2-1	氧化钛	10	65	二氧化硅	1	水, 乙醇	90%	注入	4	吹气 10	100
实施例 2-2	氧化钛	10	65	二氧化硅	1	水, 乙醇	80%	注入	4	吹气 10	75
实施例 2-3	氧化钛	10	65	二氧化硅	1	水, 乙醇	50%	注入	4	吹气 10	50
实施例 2-4	氧化钛	10	65	二氧化硅	1	水, 乙醇	20%	注入	4	吹气 10	9
实施例 2-5	氧化钛	10	65	二氧化硅	1	水, 乙醇	5%	注入	4	吹气 10	5
实施例 3-1	氧化钛	0.5	65	二氧化硅	1	乙醇	96%	注入	4	吹气 10	500
实施例 3-2	氧化钛	2	65	二氧化硅	1	乙醇	96%	注入	4	吹气 10	500
实施例 3-3	氧化钛	20	65	二氧化硅	1	乙醇	96%	注入	4	吹气 10	300
实施例 3-4	氧化钛	30	65	二氧化硅	1	乙醇	96%	注入	4	吹气 10	20
实施例 4-1	氧化钛	10	500	二氧化硅	1	乙醇	96%	注入	4	吹气 10	500
实施例 4-2	氧化钛	10	1000	二氧化硅	1	乙醇	96%	注入	4	吹气 10	500
实施例 5-1	氧化钛	10	65	二氧化硅	0.1	乙醇	99%	注入	20	吹气 10	500
实施例 5-2	氧化钛	10	65	二氧化硅	2	乙醇	89%	注入	2	吹气 10	200
比较例	氧化钛	10	65	二氧化硅	1	乙醇	96%	浸渍	4	湿度调节	1

[0079] 表 1 中的多孔基体构件的孔径对应于图 1 中 UF 膜 14 的孔径。“干燥”栏中的数值为供气量的数值 (L/ 分钟)。

[0080] 如表 1 所示,当在表面孔径为 0.5 ~ 20nm 范围的多孔基体构件上沉积陶瓷溶胶并由吹气体进行干燥时,没有降低通量,并且可以提高分离因子。也就是说,根据本发明的陶瓷多孔膜的制备方法,当在基体构件表面上沉积陶瓷溶胶,由吹气体干燥,然后烧成时,可以致密地形成陶瓷多孔膜。当以这种方式由吹气体进行干燥时,陶瓷多孔膜变得致密。因此,可以制造具有平均孔径小、分离性能高的陶瓷多孔膜。为了在基体构件的表面沉积陶瓷溶胶,将陶瓷溶胶施加到基体构件的表面,由于溶胶的自重而滴落并从基体构件排出。未排出的陶瓷溶胶沉积在基体构件的表面上。结果是,如果基体构件是长形的,不易在垂直方向产生沉积的陶瓷溶胶的量的差别,可以获得在长度方向上的均匀的膜。进而,当使用稀释溶剂中含有 50wt% 以上的乙醇的陶瓷溶胶时,可以获得合格的陶瓷多孔膜。

[0081] 工业上的应用性

[0082] 根据本发明,可以以较少的成膜次数获得薄且均匀的膜,其具有较少的粗大孔以及较少的缺陷。因此具有这样二氧化硅膜的陶瓷过滤器优选用作过滤器。陶瓷过滤器在内壁表面上形成纳米级的、薄膜状的二氧化硅膜,从而可以用于有机过滤器不能应用的部位,例如将在乙酸溶液或碱溶液或有机溶剂中的分离去除等。

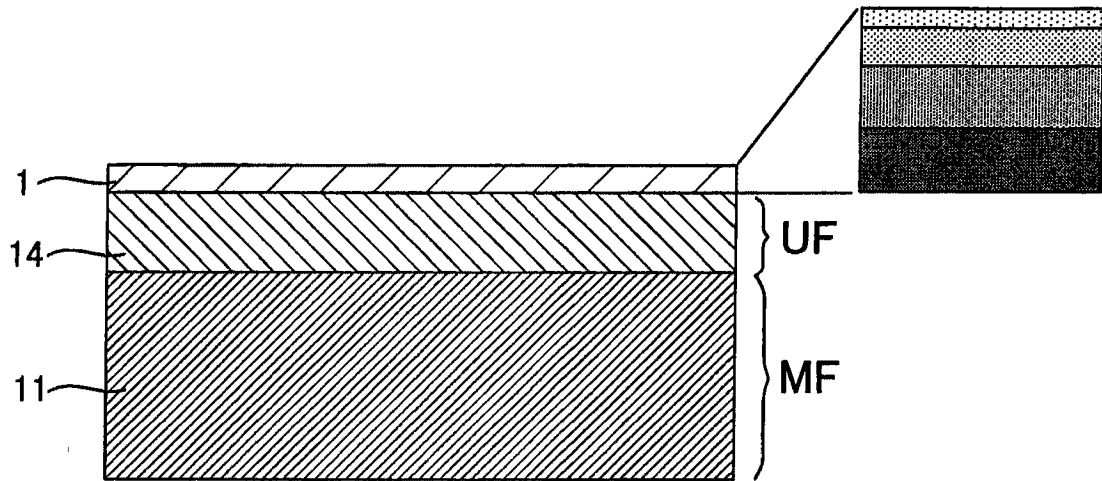


图 1

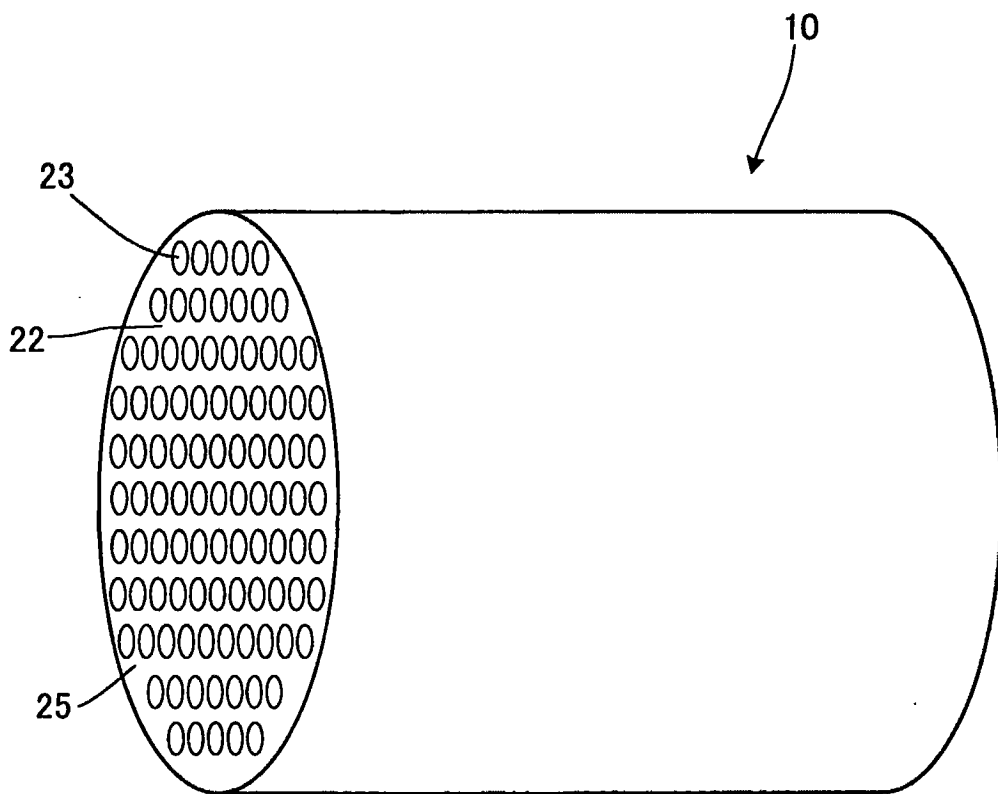


图 2

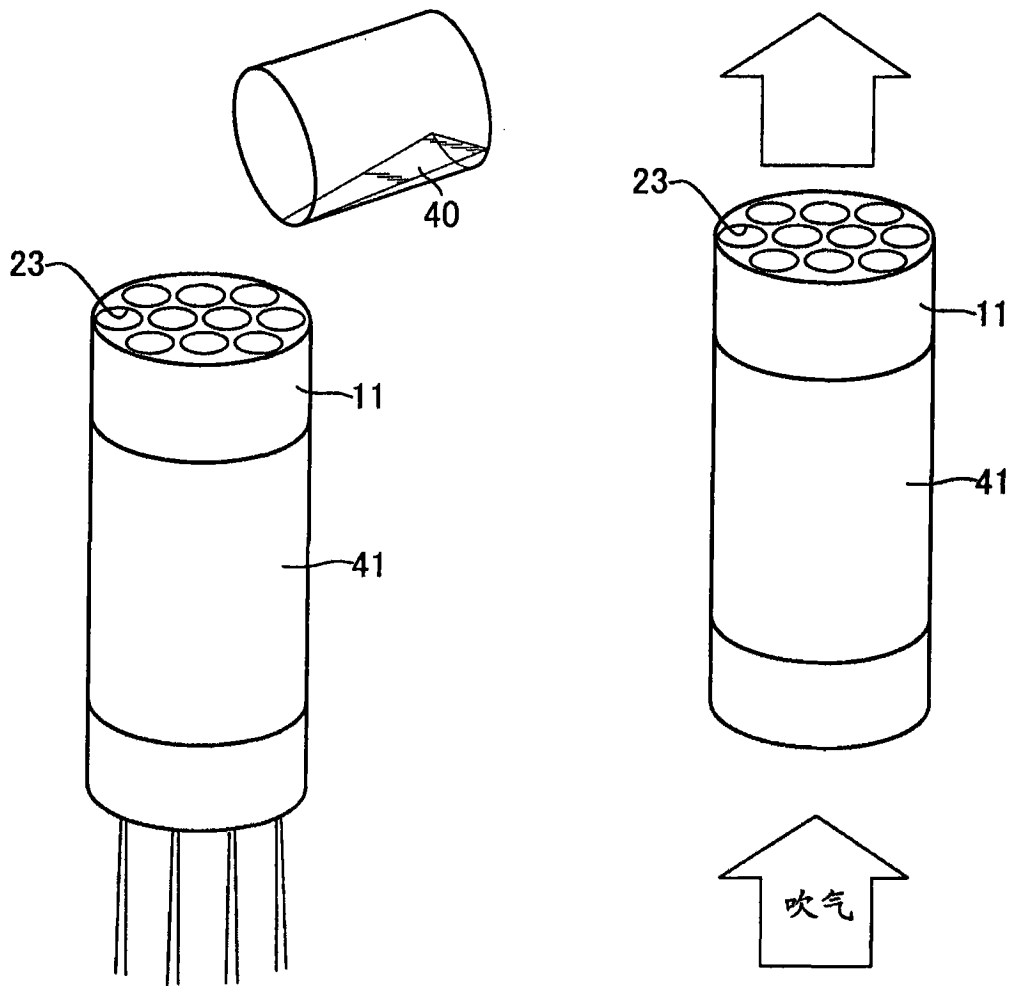


图 3(a)

图 3(b)

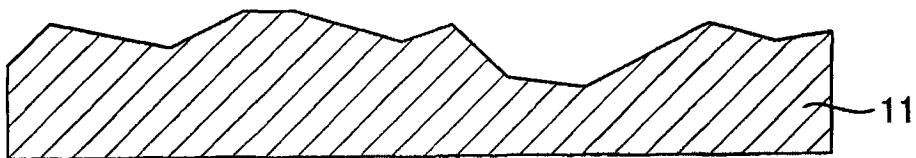


图 4(a)

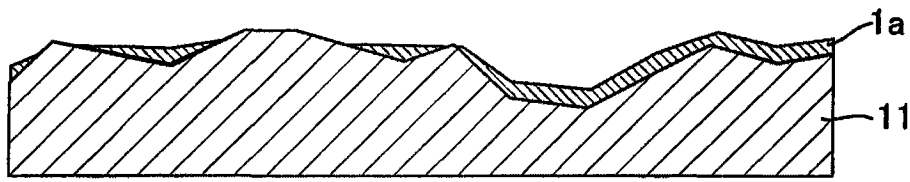


图 4(b)

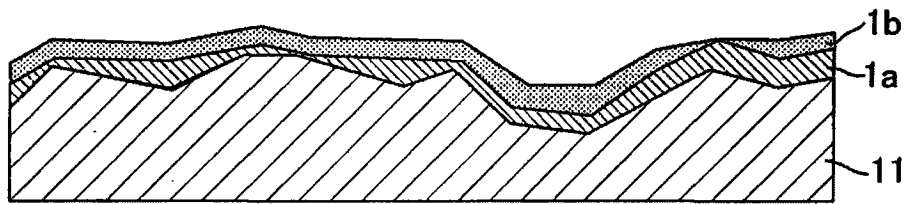


图 4(c)

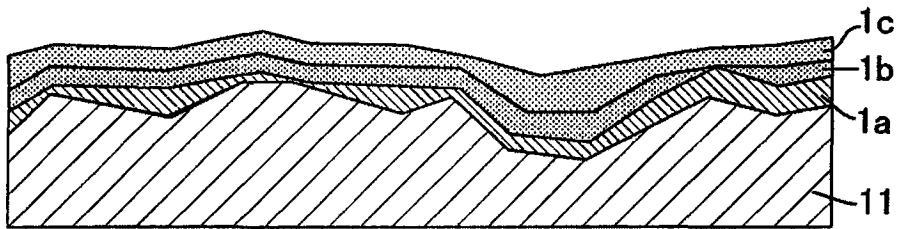


图 4(d)

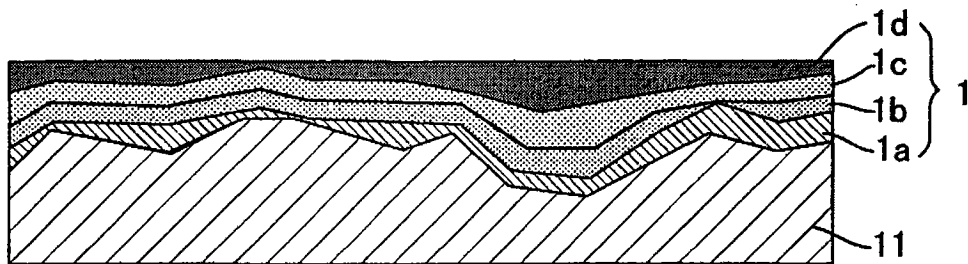


图 4(e)