

聚碳硅烷诱导的复合陶瓷膜的制备 及其油水分离研究

张迪¹, 贾海琦¹, 朱家明¹, 张昭乾¹, 李星²,
刘怀珠³, 廖明佳^{2*}, 龚耿浩^{1*}

- (1. 天津工业大学 材料科学与工程学院, 先进分离膜材料全国重点实验室, 天津 300387;
2. 重庆化工职业学院 化学工程学院, 重庆 401228;
3. 冀东油田唐山冀油瑞丰化工有限公司, 唐山 063500)

摘要: 针对传统陶瓷膜制备工艺复杂、能耗高、分离性能受限等关键问题,本研究提出一种基于聚碳硅烷(PCS)衍生陶瓷与相转化/烧结工艺协同优化的复合陶瓷膜制备策略。以聚砜(PSf)为聚合物基质,氧化铝(Al_2O_3)为基体材料,PCS为陶瓷前驱体,通过优化N-甲基吡咯烷酮/四氢呋喃(NMP/THF)混合溶剂体系,构建铸膜液。在1450℃烧结过程中,PCS热解生成的二氧化硅(SiO_2)与 Al_2O_3 原位反应形成莫来石($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)晶相,该晶相显著改善了膜材料的微观结构和力学性能。本研究系统探究了溶剂配比及凝固浴组成对膜性能的影响。研究表明,在不同凝固浴条件下制备的复合陶瓷膜具有以下显著优势:具有多孔结构特征;高孔隙率(52%~73%),优异的抗压强度(18.5~38.2 MPa)以及孔径可调控(90~320 nm);在处理1000 mg/L油水乳液时,展现出卓越的分性能[渗透率13240~20540 L/($\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa}$),除油率98.1%~99.4%];具有突出的抗污染性能,经简易化学清洗即可实现90%的通量恢复率。相较于传统纯 Al_2O_3 膜,最优条件下制备的PCS- Al_2O_3 复合陶瓷膜在孔隙率提升54%的同时,抗压强度并未发生明显衰减,其力学性能与纯 Al_2O_3 膜相当,成功突破了传统陶瓷膜“高孔隙率与高强度难以兼得”的技术瓶颈。

关键词: 陶瓷膜; 聚碳硅烷; 油水分离; 相转化/烧结

中图分类号: TQ028.8 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2025)05-0019-15

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2025.05.003

含油废水污染已成为全球性的环境问题,对水生态系统和人类健康造成了极为严重的威胁。这类废水主要来源于石化、金属加工、皮革制造等工业领域,并呈现出成分复杂、处理难度颇高以及排放量巨大等特点^[1-3]。与聚合物膜相比,陶瓷分离膜凭借其

优异的化学稳定性、出色的热稳定性以及良好的机械强度,在含油废水处理领域展现出广阔的应用前景^[4]。其中,以 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 等材料制备的陶瓷微滤(MF)膜,已成为油水分离领域的研究热点^[5]。然而,尽管陶瓷膜在含油废水处理方面具有

收稿日期: 2025-04-22; 修改稿收到日期: 2025-05-25

基金项目: 重庆市教委科学技术研究计划项目(KJQN202404521); 长寿区科技计划项目(CSKJ2024010)

第一作者简介: 张迪(1998-),男,山东威海人,硕士研究生,研究方向为油水分离陶瓷膜。* 通讯作者,廖明佳, E-mail: liaomj1983@163.com; 龚耿浩, E-mail: gonggenghao@tiangong.edu.cn

引用本文: 张迪,贾海琦,朱家明,等.聚碳硅烷诱导的复合陶瓷膜的制备及其油水分离研究[J].膜科学与技术,2025,45(5):19-32,41.

Citation: Zhang D, Jia H Q, Zhu J M, et al. Preparation of polycarbosilane-induced composite ceramic membranes and oil-water separation[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2025, 45(5): 19-32, 41.

显著的优势,但其大规模工业应用仍面临若干技术挑战。具体而言,传统陶瓷膜通常采用多层非对称结构设计,该结构由大孔无机支撑层、过渡中间层和致密分离层组成,通常需要通过多次“涂覆-干燥-烧结”工艺来逐步调控各层孔径分布和表面粗糙度^[6-7]。这种多步骤且复杂的制备工艺不仅能耗高、周期长,而且重复的操作也显著增加了生产成本,这严重制约了陶瓷膜在含油废水等工业处理领域的大规模应用^[8]。

针对上述技术瓶颈, Lee 等^[9]创新性地提出一步相转化/烧结技术用于制备非对称多孔陶瓷膜。首先将陶瓷粉末与聚合物溶液充分混匀,再将其浸入凝固浴中诱导相转化。在此过程中,热力学和动力学因素驱动溶剂和非溶剂交换,进而引发相分离^[10-12],产生非对称的陶瓷初胚膜。随后,经烧结处理,聚合物分解后得到多孔陶瓷膜结构^[13-15]。该方法仅通过一步相转化/烧结就可制备高孔隙率的非对称膜^[10,13-14,16],避免了不同材料多层共烧结的温度不匹配问题并简化了工艺流程^[8,16-18],因而已广泛应用于中空纤维膜及平板陶瓷膜的制备。然而,该方法仍存在一些不足,如孔径分布较宽、机械强度有限以及烧结缺陷等^[13,19]。针对这些挑战,研究者们已取得一系列突破性进展。例如, Miao 研究团队^[20]将化学气相沉积(CVD)技术与相转化法相结合,通过浸渍法在陶瓷基膜孔壁内引入含 Ni 催化剂,并通过调控催化剂浓度精确控制碳纳米管(CNTs)的生长范围和密度。在氢气和甲烷气氛先后作用下, CNTs 在基膜大孔内部形成三维网状结构,从而实现对孔道的有效分割。该方法成功将陶瓷膜的平均孔径从 10 μm 精准调控至 0.1 μm ,显著缩小了孔径分布范围,最终获得具有亚微米级均匀孔结构的复合陶瓷膜。然而,该工艺仍需要历经两次独立烧结过程,且最终产品的机械强度仍显不足。Fontão 等^[21]则采用聚二甲基硅氧烷(PDMS)与 SiOC 粉末复合体系,通过浇铸/烧结工艺制备出机械强度高达 48 MPa 的 SiOC 陶瓷膜,但其孔隙率仅为 33%,平均孔径达 2 μm 且分布范围较宽。这些研究表明,采用传统一步相转化/烧结工艺难以同时达成小孔径、窄分布、高孔隙率和高机械强度等多重性能指标的协同优化。这种本质上源于制备工艺参数与材料本征特性之间的复杂耦合关系,亟需通过材料体系创新和工艺优化来突破现有技术局限。

目前,聚合物衍生陶瓷材料凭借其制备工艺简

单、成型和加工容易、可降低烧结温度以及能精确调控结构与性能等优势而引起广泛关注^[22]。聚碳硅烷(PCS)作为一种硅基聚合物前驱体,在与 Al_2O_3 共相转化过程中,与依赖堆叠陶瓷颗粒的传统方法不同,它能够形成液相并均匀分布在陶瓷颗粒间隙中,从而有效克服颗粒结合及分散的问题。更重要的是,在后续的烧结过程中, PCS 经交联热解可转化为陶瓷相^[23]。这一转变可填补有机聚合物烧结后留下的大空洞,实现了膜结构的“自愈合”效果。此外,聚合物前驱体在烧结过程中充当黏合剂,并通过在不同烧结温度下形成不同的晶体类型来调整陶瓷膜的结构,从而提高机械强度。

为此,本研究选用聚碳硅烷(PCS)作为聚合物前驱体,将其添加到含有聚砜(PSf)基质和氧化铝(Al_2O_3)颗粒的浇铸溶液中,使用一步相转化/烧结方法制备高性能陶瓷膜。系统地研究了溶剂比例的优化及凝固浴组成对膜的形态、孔径、孔隙率和机械强度的影响。最后,使用 1 mg/mL 水包油(O/W)乳液模拟含油废水环境,对陶瓷膜的油水分离性能和抗污染能力进行了评估。

1 实验

1.1 实验药品

商用聚砜(PSf, Udel P-3500, 分子量 57 000)购自索尔维特种聚合物公司(SOLVAY)。商用聚碳硅烷(PCS, 分子量 1 500)购自苏州赛丽菲陶瓷纤维有限公司。Pluronic(F-127, 分子量 12 600)和 α - Al_2O_3 粉体(纯度 > 99.99、平均粒径 200 nm)购自阿拉丁生化科技股份有限公司。四氢呋喃(THF)、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)和无水乙醇购自科密欧化学试剂有限公司。十二烷基硫酸钠(SDS)购自成都吉凯恩科学有限公司。泵油购自北京四方特种油品厂。

1.2 PCS- Al_2O_3 复合陶瓷膜的制备

陶瓷膜的制备方法主要包括铸膜液配制、相转化成型和高温烧结三个关键步骤,具体流程见图 1。在陶瓷膜制备过程中,经过前期实验优化,确定了一套高效的制备工艺参数。本研究采用四氢呋喃(THF)与 N-甲基吡咯烷酮(NMP)作为混合溶剂,质量比精确为 4 : 1(详见 2.1 混合溶剂比优化部分)。陶瓷铸膜液的配制严格按照以下配比(均为质量分数)进行:聚碳硅烷(PCS)4.65%、聚砜(PSf)4.65%、F-127(表面活性剂)1%、混合溶剂 47.7%、

氧化铝(Al_2O_3)42%。所有类型陶瓷膜的制备均严格遵循此配方(纯 Al_2O_3 膜在配方中去除 PCS)。

首先,将 PCS、F-127 和 PSf 逐次缓慢加入混合溶剂中,持续磁力搅拌直至完全溶解,形成均质透明溶液。随后加入 Al_2O_3 粉体,通过球磨操作处理 48 h 以确保纳米颗粒的均匀分散。所得铸膜液经超声处理 30 min(20 kHz, 300 W)消除气泡,并静置 4 h 以达到稳定状态。采用刮刀涂覆法制备薄膜,将铸膜液倾注于洁净玻璃板上,控制刮刀间隙为 $550\ \mu\text{m}$,获得厚度一致的湿膜。将湿膜即刻浸入凝

固浴中,进行 24 h 的相转化过程。待相转化完成后,样品在室温条件下自然干燥,最后切割成直径为 28 mm 的膜片备用。

随后将样品置于箱式炉中,并在空气氛围下进行高温烧结,以 $5\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $600\ ^\circ\text{C}$ 并保温 2 h,以彻底去除有机组分(PSf 和 F-127),随后继续升温至 $1\ 450\ ^\circ\text{C}$ 并保温 2 h,最后自然冷却,所得复合陶瓷膜经测厚仪多点测量,厚度为 $(250 \pm 5)\ \mu\text{m}$ 。根据制备参数,将膜命名为 M- $n\text{E}$ [n 表示乙醇占混合凝固浴的体积分数(%),M-H 表示纯水凝固浴]。

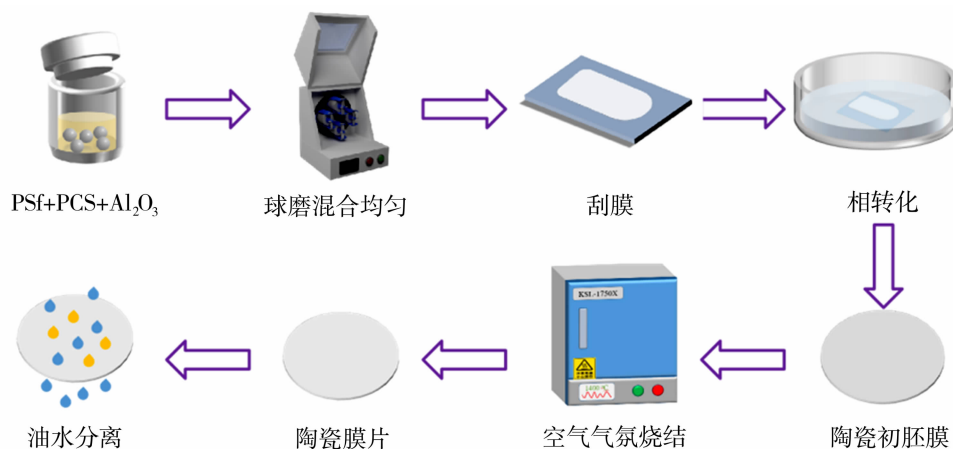


图1 PCS增强的复合陶瓷膜制备示意图

Fig.1 Schematic diagram of porous ceramic membrane preparation under PCS enhancement

1.3 溶解度参数的计算

Hansen 溶解度参数理论将材料间的相互作用分解为三个独立参数,分别为用于量化非极性键合的色散力分量(δ_d , $\text{MPa}^{1/2}$)、极性相互作用分量(δ_p , $\text{MPa}^{1/2}$)和氢键作用分量(δ_h , $\text{MPa}^{1/2}$)。通过式(1)可计算溶剂、聚合物或其他分子的溶解度参数(δ_i , $\text{MPa}^{1/2}$):

$$\delta_i = (\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2)^{1/2} \quad (1)$$

该参数体系可用于定量分析液体材料的相容性,进而阐释凝固浴对陶瓷初胚膜相行为的影响。凝固浴的溶解度参数(δ_i , $\text{MPa}^{1/2}$)可通过式(2)计算,其中 φ_1 和 φ_2 分别为两种溶剂的体积分数, i 对应色散力(d)、极性(p)和氢键(h)分量:

$$\delta_i = \delta_{i1}\varphi_1 + \delta_{i2}\varphi_2 \quad (2)$$

在凝固浴诱导的相转化过程中,溶剂与非溶剂的扩散行为可通过溶解度参数差($\Delta\delta_{i,S-NS}$, $\text{MPa}^{1/2}$)量化,见式(3)。该差异直接影响膜结构演变。

$$\Delta\delta_{i,S-NS} = [(\delta_{d,S} - \delta_{d,NS})^2 + (\delta_{p,S} - \delta_{p,NS})^2 + (\delta_{h,S} - \delta_{h,NS})^2]^{1/2} \quad (3)$$

式中: $\delta_{i,S}$ 和 $\delta_{i,NS}$ 分别代表溶剂和非溶剂系统的色散力、极性及氢键参数。通过调控 $\Delta\delta$ 值,可优化溶剂-非溶剂交换动力学,从而精准控制陶瓷膜的孔结构与性能。

1.4 陶瓷初胚膜及 PCS- Al_2O_3 复合陶瓷膜的表征

采用扫描电子显微镜(SEM, Regulus 8100, 日本日立)对陶瓷初胚膜及烧结后陶瓷膜的表面形貌与断面结构进行表征。采用毛细管流动孔径分析仪(Porolux 1000, 德国 Porometer)测定膜孔径分布。利用热重分析仪(TGA, TG 209 - F3, 德国 NETZSCH 公司)研究陶瓷初胚膜失重率随温度变化(空气气氛下, $10\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率)。运用 X 射线衍射(XRD, D8 ADVANCE, 德国 BRUKER 公司)技术,对 PCS- Al_2O_3 复合陶瓷膜的晶体结构和相组成进行定性定量分析。采用接触角测试仪(DSA25S, 德国 KRUSS 公司)对膜样品表面亲疏水性进行表征。使用 CCl_4 作为模拟油相,为了表征水下膜上表面的油黏附力,抬起的一端与水平平台的夹角即为该样品的水下油滚动角。

陶瓷初胚膜烧结后的无机相热重残余率计算公式如下:

$$\text{残余率} = \frac{m_{\text{Al}_2\text{O}_3} + m_{\text{SiO}_2}}{m_{\text{Al}_2\text{O}_3} + m_{\text{SiO}_2} + m_{\text{PSf/F-127}}} \times 100\% \quad (4)$$

式中: $m_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 为添加的 Al_2O_3 的质量, g; m_{SiO_2} 为 PCS 热解生成的 SiO_2 质量, g; $m_{\text{PSf/F-127}}$ 为添加的 PSf、F-127 的质量, g。

采用干湿重法测定陶瓷膜的孔隙率。首先, 使用厚度仪和游标卡尺测量陶瓷膜片的厚度和直径, 并计算得到陶瓷膜的体积。随后, 利用电子分析天平测量膜的干重和湿重。最后, 通过式(5)计算得到陶瓷膜的孔隙率, 实验重复三次取平均值以降低误差。

$$\epsilon = \frac{w_w - w_d}{V \times \rho_w} \times 100\% \quad (5)$$

式中: ϵ 为测试样品孔隙率, %; w_w 和 w_d 分别为样品的湿重和干重, g; V 为样品体积, cm^3 ; ρ_w 为去离子水的密度 (1.0 g/cm^3)。

陶瓷膜抗压强度测试采用自主搭建的装置^[14,16], 测试前将样品充分润湿。抗压强度 (σ , MPa) 按式(6)计算:

$$\sigma = \frac{\Delta p R^2}{2l^2} \quad (6)$$

式中: σ 为测试样品的抗压强度, MPa; Δp 为测试临界破裂压力, MPa; R 和 l 分别为装置内用于固定膜样品的橡胶圈内径和样品厚度, mm。所有测试均重复三次取算术平均值。

1.5 PCS- Al_2O_3 复合陶瓷膜油水乳液的分离性能测试

采用自主设计的错流过滤系统对陶瓷膜的分离性能进行系统评估^[14]。采用油相质量浓度为 1 mg/mL 的 O/W 乳液作为进料液, 操作压力恒定在 0.04 MPa , 错流流速设定为 85 L/h , 渗透通量通过式(7)进行计算:

$$J = \frac{V}{At\Delta p} \quad (7)$$

式中: J 为膜的渗透率, $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$; V 为渗透体积, L; A 为有效膜面积, m^2 ; t 为过滤时间, h; Δp 为操作压力 (0.04 MPa)。

膜的除油率由总有机碳分析仪 (TOC-L CPH, 岛津) 表征, 并根据式(8)计算除油率 (R , %):

$$R = (1 - \frac{C_p}{C_f}) \times 100\% \quad (8)$$

式中: R 为膜的除油率, %; C_p 和 C_f 分别为渗透溶

液和进料溶液的含油量, mg/mL 。 C_p 和 C_f 采用 TOC 进行测量。

1.6 PCS- Al_2O_3 复合陶瓷膜的抗污染性能测试

本研究采用系统性循环测试方法评估陶瓷膜的抗污染性能, 具体实验方案如下: 用 O/W 乳液测定, 分为四个步骤 (一个周期)。包括纯水过滤、O/W 乳液过滤、膜清洗和纯水过滤, 每次运行 2 h , 以达到稳定的通量。在 0.04 MPa 的操作压力下, 用 500 mL 、 1 mg/mL SDS 水溶液和热乙醇溶液 (50°C) 进行膜清洗。通过计算通量恢复率 (FRR) 和总通量下降率 (DR_t) 来评估膜的污染倾向, DR_t 是可逆污染率 (DR_r) 和不可逆污染率 (DR_{ir}) 的总和。

$$\text{FRR} = \frac{J_{w2}}{J_{w1}} \quad (9)$$

$$\text{DR}_t = 1 - \frac{J_f}{J_{w1}} \quad (10)$$

$$\text{DR}_r = \frac{J_{w2} - J_f}{J_{w1}} \quad (11)$$

$$\text{DR}_{ir} = 1 - \frac{J_{w2}}{J_{w1}} \quad (12)$$

式中: J_{w1} 表示纯水渗透率, $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$; J_{w2} 表示用 SDS 和乙醇溶液洗涤后的膜重新进行测试的纯水渗透率, $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$; J_f 表示油水过滤过程中的渗透率, $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$ 。

2 结果与讨论

2.1 混合溶剂比例的实验探究

系统考察了 N -甲基吡咯烷酮 (NMP) 与四氢呋喃 (THF) 混合溶剂比例对聚碳硅烷 (PCS)/聚砜 (PSf) ($4.65\%/4.65\%$, 质量分数) 共混体系溶解行为的影响。实验采用五组溶剂配比 (NMP 与 THF 的质量比依次为 $1:1$ 、 $1:2$ 、 $1:3$ 、 $1:4$ 及纯 THF), 磁力搅拌 4 h 并静置 1 h 后观察溶解状态。如图 2 所示, 仅当 $\text{NMP/THF} = 1:4$ 时体系形成透明均相溶液, 其余配比均出现不同程度的聚合物沉淀或形成悬浊液。这一现象可归因于溶剂极性协同调控机制^[24]。根据 Hansen 溶解度参数理论^[25], NMP 与 THF 对聚合物的溶解特性存在显著差异。具体而言, NMP 通过强极性相互作用能够有效溶解 PSf, 而对非极性聚合物 PCS 的溶解能力有限。相反, THF 虽然对 PSf 溶解能力较弱, 但其较低的极性, 使其对 PCS 具有优异溶解性。当

$m(\text{NMP}) : m(\text{THF}) = 1 : 4$ 时,体系产生“共溶剂效应”^[26-27](图2),其综合溶解能力超越单一溶剂,其中 NMP 优先溶解 PSf 分子链,THF 则通过降低体系总体极性和空间位阻效应,协同促进 PCS 溶解,最终形成热力学稳定的均相溶液。因此, $m(\text{NMP}) : m(\text{THF}) = 1 : 4$ 时,可实现对两种聚合物的完全溶解。

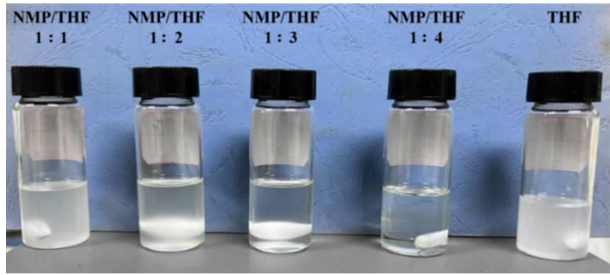


图2 PSf/PCS混合聚合物在不同比例的NMP/THF混合溶剂中的溶解状态(从左至右混合溶剂质量比分别为1:1、1:2、1:3、1:4、0:1)

Fig. 2 The dissolution states of PSf and PCS polymers in NMP/THF mixed solvents of different ratios (from left to right, the mass ratios of the mixed solvents are 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 and 0:1)

2.2 PCS-Al₂O₃ 复合陶瓷膜的化学组成

运用聚合物前驱体相转化/烧结工艺制备了高性能复合陶瓷膜。通过 TGA-DSC-XRD 多尺度表征技术揭示了 PSf-PCS-Al₂O₃ 初胚烧结过程中的热分解行为与相变机制。如图3(a)所示,陶瓷初胚

膜在热解过程中呈现出三个典型的失重阶段。第一阶段($<450\text{ }^{\circ}\text{C}$)发生约1%的失重,主要归因于表面活性剂 F-127 的氧化分解^[28-29]。第二阶段($450\sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$)出现约10%的失重,源于 PSf 分子链的逐步氧化分解。同时,DSC 曲线在此阶段出现两个明显的放热峰,反映出芳香族化合物、酚类以及酯类等中间产物的生成与进一步氧化反应,最终转化为 H_2O 和 CO_2 ^[30-32]。第三阶段($>600\text{ }^{\circ}\text{C}$)伴随约0.1%的质量损失,主要由残余碳的进一步氧化所致^[33]。另一方面,PCS 的热转化行为具有“先增重后减重”的特征[图3(b)]。在 $200\sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$, Si-H 基团发生交联反应转化为 Si-O-Si 结构,伴随放热导致质量增加^[34-35]。在 $400\sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 区间,出现两个氧化增重峰,分别对应 Si-CH₃ 和 Si-CH₂-Si 基团的氧化反应^[33, 36],约在 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,PCS 最终转化为无机 SiO₂ 相^[33]。残余质量分析结果显示,其残余率约为89%,与 Al₂O₃-SiO₂ 陶瓷的理论无机相含量高度吻合,进一步证实有机组分已基本转化为稳定的无机相。关于 PCS 的氧化机制,已有研究表明其热解过程遵循特定反应路径^[37-39]。作为一种含硅有机聚合物,PCS 在氧气充足的环境中可发生完全燃烧反应,最终生成 SiO₂、CO₂ 和 H₂O。该过程为放热反应,伴随大量热量释放:

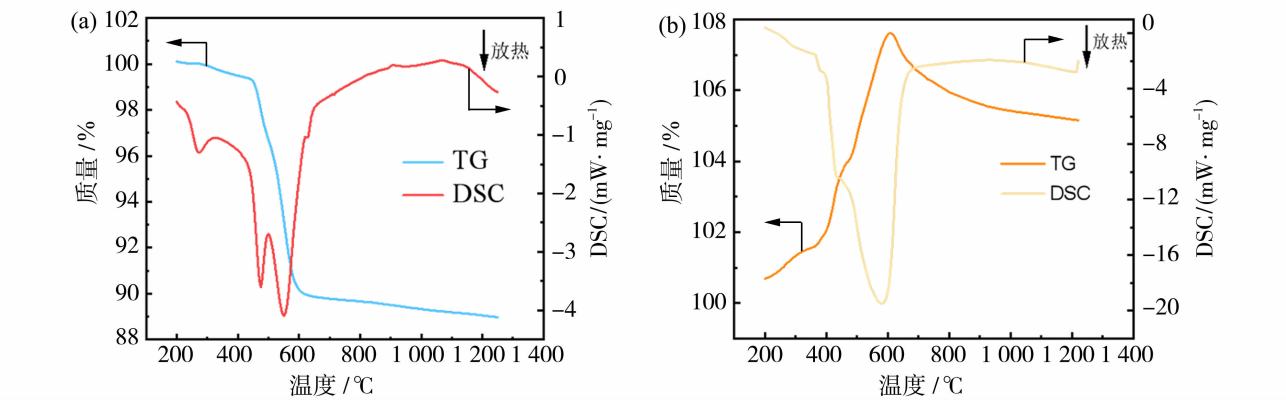
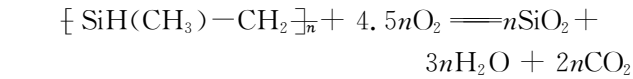


图3 PSf-PCS-Al₂O₃ 初胚膜(a)和 PCS(b)在空气中的 TG-DSC 曲线

Fig. 3 The TG-DSC curves of PSf-PCS-Al₂O₃ green body (a) and PCS (b) in air

图4展示了 PCS-Al₂O₃ 复合陶瓷膜在不同温度下的 XRD 图谱以及 Al₂O₃ 陶瓷膜在 $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下的 XRD 分析。由图4(a)可见,在 $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 16.4° 、 23.5° 、 26.3° 等 2θ 角处出现明显的莫来石 ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) 衍射峰,证实铝与硅物种在

$1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右发生了扩散并启动了莫来石化过程。随着温度升至 $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$, 这些莫来石特征峰的强度显著增强,表明高温促进了该相的进一步结晶。在 $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下,除上述峰外,还可在 $2\theta = 31.5^{\circ}$ 等位置观察到更多属于莫来石相的衍射信号。图4(b)

对比分析表明,纯 Al_2O_3 膜仅呈现单一 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相特征峰,而 $\text{PCS-Al}_2\text{O}_3$ 复合膜在 $2\theta=16.4^\circ$ 、 31.5° 处显示出明显的莫来石特征衍射峰,证实了 PCS 热解产生的 SiO_2 在 $1\,450\text{ }^\circ\text{C}$ 高温下与 Al_2O_3 基质发生了固相反应。值得注意的是, $2\theta=35^\circ$ 、 37° 和 43° 附近的衍射峰可能是莫来石与 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相峰位重叠所致。特别地,位于 $2\theta=16.4^\circ$ (对应晶面 110) 和

31.5° (对应晶面 200) 的特征峰为莫来石相所特有,为莫来石相的形成提供了确凿证据。综上所述,PCS 聚合物前驱体的引入实现了高温烧结过程中莫来石增强相的原位生成,这一策略不仅有望显著提升膜材料的机械强度,还能有效弥补膜体结构中的大孔缺陷,为制备高性能陶瓷膜材料提供了新思路。

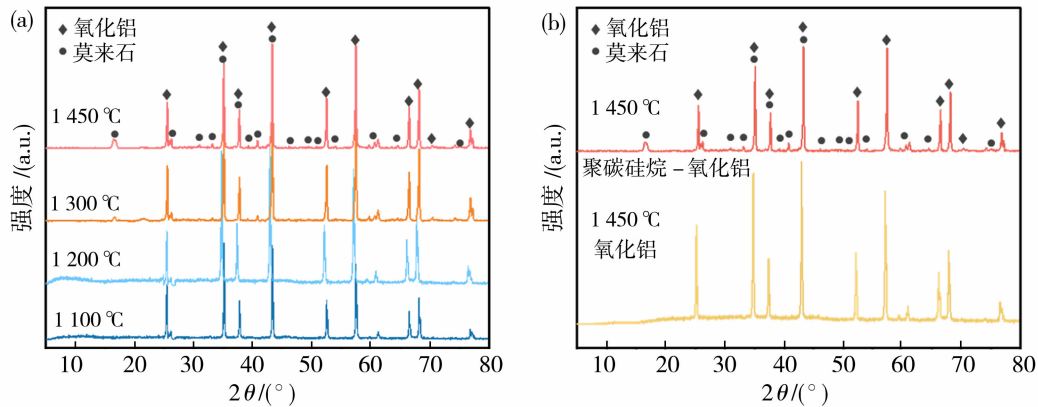


图 4 PSf-PCS- Al_2O_3 陶瓷膜在不同温度下($1\,100$ 、 $1\,200$ 、 $1\,300$ 、 $1\,450\text{ }^\circ\text{C}$)的 XRD 曲线(a);
PSf-PCS- Al_2O_3 陶瓷膜与 Al_2O_3 陶瓷膜在 $1\,450\text{ }^\circ\text{C}$ 的 XRD 曲线(b)

Fig. 4 XRD curves of PSf-PCS- Al_2O_3 ceramic membranes at different temperatures ($1\,100$, $1\,200$, $1\,300$, $1\,450\text{ }^\circ\text{C}$) (a);
XRD curves of PSf-PCS- Al_2O_3 ceramic membranes with Al_2O_3 ceramic membranes at $1\,450\text{ }^\circ\text{C}$ (b)

2.3 不同凝固浴对复合陶瓷初胚膜形貌的影响

本研究系统考察了不同水-乙醇比例(水的体积分数依次为 100% 、 75% 、 50% 、 25% 、 0%)梯度凝固浴对陶瓷初胚膜微观结构的调控作用。通过精确控制溶剂-非溶剂体系的 Hansen 溶解度参数差值 ($\Delta\delta_{t,s-NS}$),成功实现了从瞬时相分离到延迟相分离的连续调控过程。表面及断面形貌观察显示,在纯

水凝固浴中制备的初胚膜呈现出疏松的指状孔结构[如图 5(a1)、5(a2)]。随着乙醇含量的逐渐增加,膜表面的陶瓷颗粒趋于致密均匀,膜表面孔径也随之减小[如图 5(b1)、5(b2)],而指状孔结构区域也逐渐减少并由海绵状孔结构取代。当乙醇比例继续提高时,最终形成致密且均匀的表面形貌[如图 5(e1)、5(e2)]。

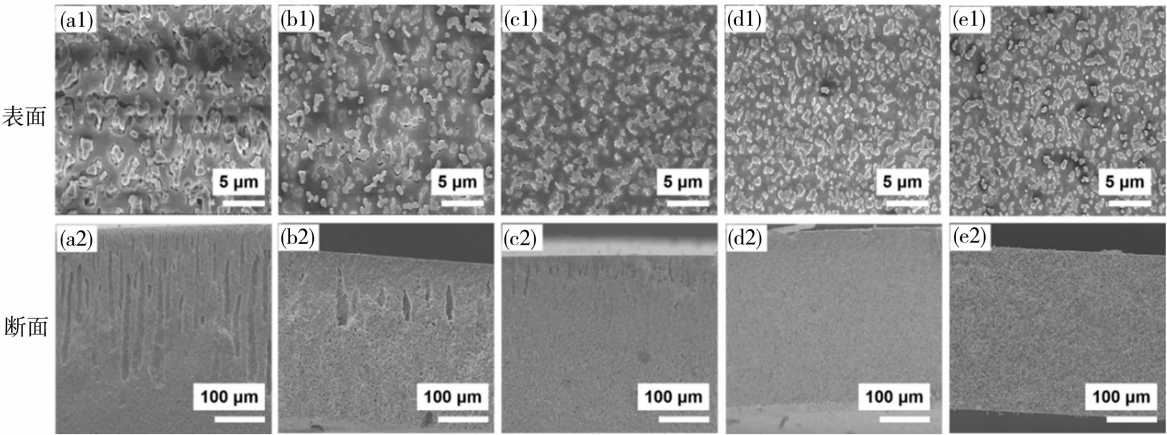


图 5 使用水-乙醇溶液[水的体积分数从左到右: 100% (a)、 75% (b)、 50% (c)、 25% (d)、 0% (e)]作为凝固浴制备的陶瓷初胚膜表面及横截面扫描电镜图

Fig. 5 Surface and cross-sectional SEM images of ceramic green membranes prepared using water-ethanol solutions [from left to right, water volume fraction: 100% (a), 75% (b), 50% (c), 25% (d), 0% (e)] as coagulation baths

凝固浴中引入乙醇后,下层海绵状孔比例显著提升,与凝固浴极性逐步降低的趋势高度一致,并最终完全转变为致密的海绵状孔结构。这是因为乙醇是极性较弱的非溶剂,通过降低溶剂(NMP/THF)与非溶剂之间的化学势差,延缓了相分离进程。凝固浴组分的差异显著影响了溶剂-非溶剂之间的扩散动力学^[40]。表 1 数据显示,随

着凝固浴中乙醇体积分数由 0%增加至 100%,溶剂与凝固浴组分之间的溶解度差异($\Delta\delta_{t,S-NS}$ 从 35.66降至 11.76)大幅减小,表明乙醇与 NMP/THF 间的亲和性与相容性增强,从而延缓了相转化过程,膜的平均孔径与总体孔隙率均出现下降,最终导致膜由疏松的指状孔结构向致密的海绵状孔结构转变。

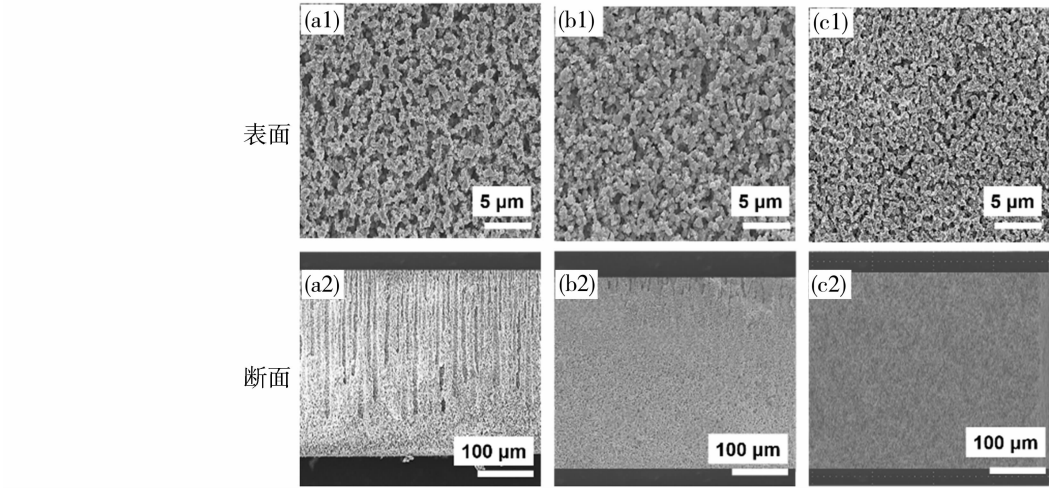
表 1 溶剂与非溶剂溶解度参数值及溶解度参数差异					
Table 1 Solvent and non-solvent solubility parameter values and solubility parameter differences					
MPa ^{1/2}					
溶剂/凝固浴	色散力参数 (δ_d)	极性力参数 (δ_p)	氢键黏合力 (δ_h)	溶解度参数 (δ_t)	溶解度参数差异 $\Delta\delta_{t,S-NS}$
NMP	18.0	12.30	7.20	22.99	—
THF	16.80	5.70	8.0	19.46	—
NMP/THF(1:4,质量比)	17.02	6.89	7.86	19.97	—
乙醇	15.8	8.8	19.4	26.5	11.76
乙醇:纯水(75:25,体积比)	15.73	10.6	25.13	31.2	17.71
乙醇:纯水(50:50,体积比)	15.65	12.4	30.85	36.1	23.68
乙醇:纯水(25:75,体积比)	15.58	14.2	36.58	41.4	29.67
纯水	15.5	16.0	42.3	47.8	35.66

2.4 不同凝固浴对 PCS-Al₂O₃ 复合陶瓷膜形貌及结构的影响

如图 6 所示,PCS-Al₂O₃ 复合陶瓷膜的 SEM 分析表明,相比于初胚膜,高温烧结后的陶瓷膜均保持了初胚膜相转化后形成的框架结构。烧结过程中 PSf 的热解在基体中产生大量孔隙,使孔径与孔隙率显著增大,并形成更为开放的孔道网络。对比不

同凝固浴制备的膜样,其表面形貌差异明显:乙醇凝固浴下得到的膜表面致密,而纯水凝固浴下则呈现疏松的多孔结构,这主要归因于凝固浴中溶剂-非溶剂交换速率的差异。

系统研究(图 7)表明,随着凝固浴中乙醇含量从 0%逐步提高,膜孔径分布由 0.15~0.35 μm 持续收窄至 0.06~0.09 μm[图 7(a)],使得膜的平均



(a) M-H; (b) M-50E; (c) M-100E

图 6 纯水(a)、50%乙醇(b)、乙醇(c)溶液凝固浴制备的陶瓷膜表面及横截面扫描电镜图象

Fig. 6 Surface and cross-sectional SEM images of ceramic membranes prepared with pure water (a), 50% ethanol (b) and ethanol (c) coagulation baths

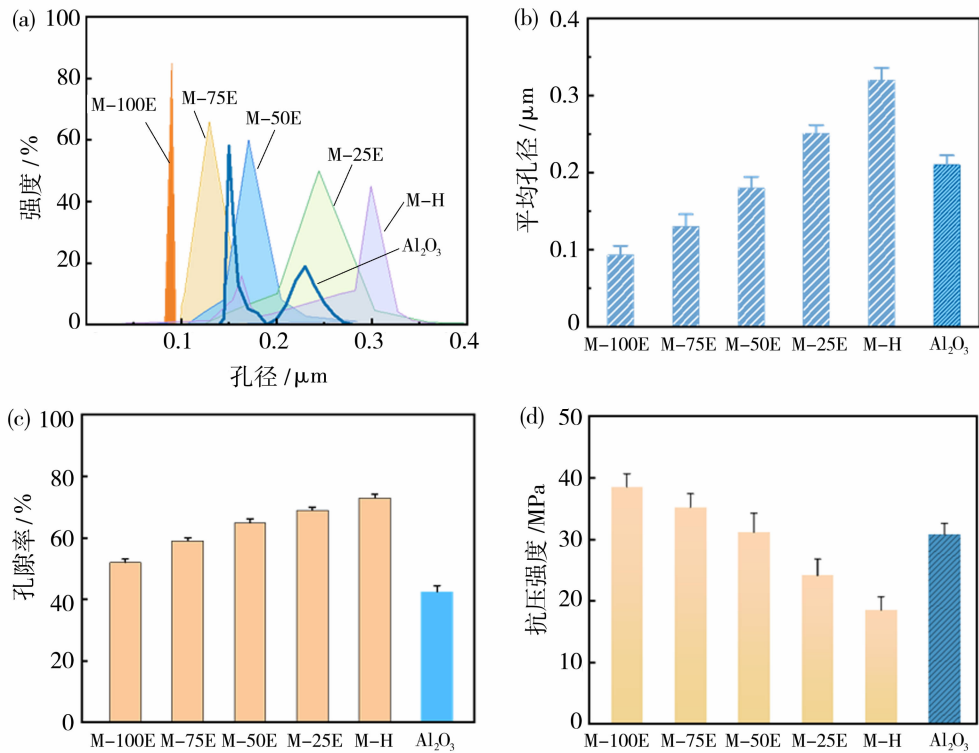


图7 不同凝固浴制备的陶瓷膜的孔径分布(a)、平均孔径(b)、孔隙率(c)、机械强度(d)对比图

Fig. 7 Comparison of pore size distribution (a), average pore size (b), porosity (c) and mechanical strength (d) of ceramic membranes prepared with different coagulation baths

孔径逐渐减小[图7(b)],实现了对膜孔结构的精确调控,这有利于提升膜的分离选择性与抗污染性能。力学性能测试[图7(d)]显示,当乙醇含量由0%提升至100%时,膜抗压强度由18.5 MPa显著提高至38.2 MPa。在乙醇凝固浴条件下制备的纯 Al_2O_3 膜因烧结晶界粗化导致孔隙率仅为42%,且出现随机孔或孤立孔结构致使孔径分布较宽^[41](120~250 nm)[图7(a)、7(c)],相比之下,M-50E、M-75E、M-100E复合陶瓷膜在保持更高孔隙率的同时,抗压强度也高于纯 Al_2O_3 膜,且孔径分布更窄,展现出更优异的孔结构和力学性能。这主要是由于PCS热解所生成的 SiO_2 在1450℃下与相邻的 Al_2O_3 颗粒发生了固相反应,形成莫来石相,从而在相邻的 Al_2O_3 颗粒间建立了更多的颈部联接(图8),因此在弥补膜中较大的孔或缺陷的同时导致孔隙率有所降低[图7(c)],并使得膜机械强度进一步增强。

与传统陶瓷膜制备工艺相比,相转化法结合烧结技术能够显著提高陶瓷膜的孔隙率,这主要得益于两个协同机制的作用:首先,非溶剂诱导的相分离过程(如NMP在乙醇/水中的扩散)形成了聚合物

贫相和富相区^[42],经烧结后分别转化为贯通的大孔或海绵状孔结构和微孔骨架;其次,聚合物黏结剂的热解形成了三维连续的孔道网络,进一步提升了整体孔隙率。然而,高孔隙率往往伴随着机械强度的降低。为解决这一问题,本研究通过原位生长莫来石晶相,使其在 Al_2O_3 颗粒间形成桥接结构。这种独特的微观结构设计在不显著降低孔隙率的前提下,同时实现了三个关键功能:增强机械强度、精确调控孔径分布以及有效弥补膜内缺陷。相比传统制备工艺,该方法在保持高孔隙率的同时显著提升了材料强度,并且具有工艺简单、成本低廉的优势,真正实现了陶瓷膜材料孔隙率和机械性能的协同优化。

2.5 PCS- Al_2O_3 复合陶瓷膜及 Al_2O_3 膜油水分离性能

本研究进一步考察了不同凝固浴制备的复合陶瓷膜及乙醇凝固浴 Al_2O_3 陶瓷膜的油水分离性能。如图9(a)所示,随着凝固浴中乙醇含量的增加,膜的纯水渗透率与乳液渗透率均呈逐步下降趋势,O/W乳液渗透率由M-H膜的20540 L/($\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot$

MPa)降低至 M-100E 膜的 13 240 L/(m² · h · MPa),然而除油率始终保持在 98%以上。膜通量的降低主要是由于随着凝固浴中乙醇的增加,导致延迟相分离,使得膜由疏松的指状孔结构向致密的海绵状孔结构转变,导致膜的孔隙率和孔径均有不同程度的减小[见图 7(b)、7(c)]。膜的除油率不变

归功于膜本身的超亲水性(水接触角≈0°),因而在膜表面形成水化层,有效阻止了绝大部分油滴的渗入^[14,20]。相比之下,纯 Al₂O₃ 膜因较小的孔隙率以及宽的孔径分布,表现出明显较低的纯水、油水渗透率[图 9(a)]。这一对比结果充分证明了复合陶瓷膜在保持高通量的同时实现高效油水分离的优越性。

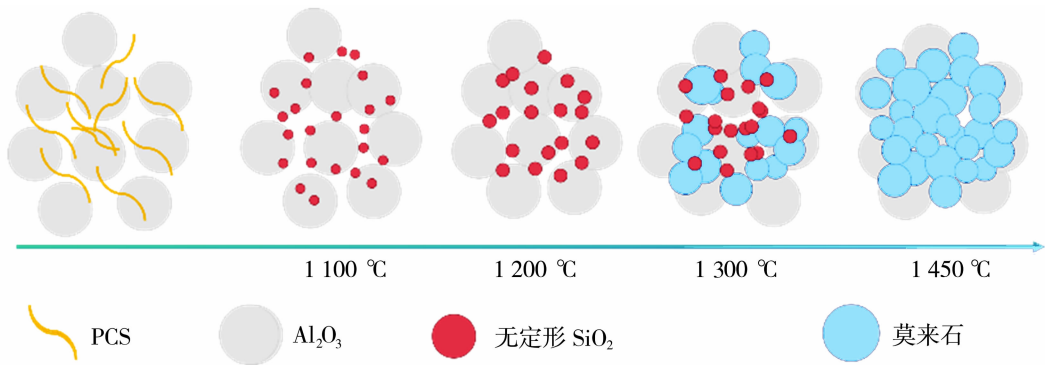


图 8 陶瓷膜结构变化示意图

Fig. 8 Schematic diagram illustrating the change in membrane structure of ceramic membranes

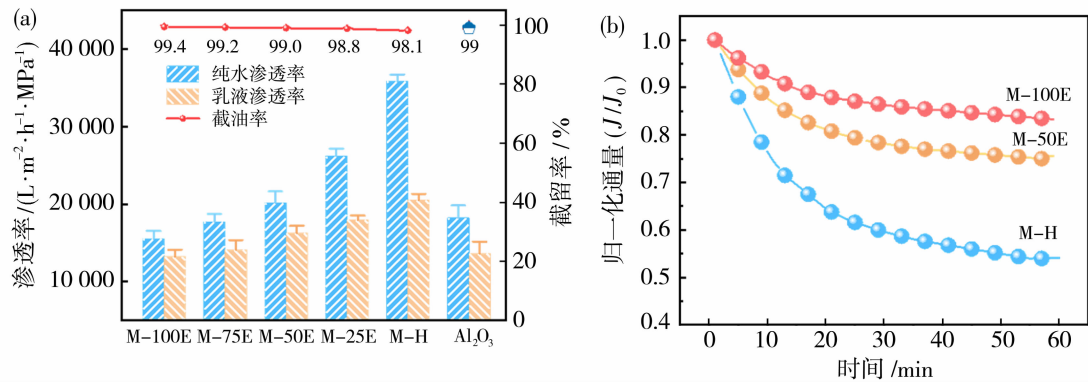


图 9 不同凝固浴制备的陶瓷膜的纯水渗透率、O/W 乳液渗透率和除油性能(a);不同陶瓷膜的归一化通量

[M-100E、M-50E、M-H 膜的初始通量分别是 622、806、1 434 L/(m² · h),操作压力:0.04 MPa](b)

Fig. 9 Pure water permeability, oil-water emulsion permeability and oil removal performance of ceramic membranes prepared with different coagulation baths (a); normalized flux of different ceramic membranes [the initial fluxes of M-100E, M-50E and M-H membranes are 622, 806 and 1 434 L/(m² · h), operating pressure: 0.04 MPa] (b)

另一方面,图 9(b)展示了不同膜在 O/W 乳液过滤过程中的乳液通量变化趋势。M-H 膜(孔径分布在 0.15~0.35 μm 之间)在 60 min 内通量下降幅度高达 45%,而 M-50E 和 M-100E 膜的下降幅度分别仅为 22%和 15%。这种差异主要归因于 M-50E 和 M-100E 膜的窄孔径分布及更小的孔径,能有效拦截>100 nm 的油滴(见图 10),减少孔内堵塞^[10],从而实现高且稳定的乳液渗透率。此外,在高浓度乙醇凝固浴下形成的致密膜结构可显著降低表面缺陷,进一步抑制油滴的附着与渗透^[20,43-44]。

由此可见,虽然疏松指状孔结构的 M-H 膜有助于提升纯水通量,但也易于小油滴穿透膜层,从而加剧污染。而随孔径减小及其分布变窄,虽会导致纯水通量有所下降,但膜的抗污染能力显著增强,乳液通量更加稳定(如 M-50E 和 M-100E 膜所示),更适合长期工业应用。因此,综合考虑通量与抗污染性能的平衡,最终选取 M-50E 膜作为最优膜,开展后续的长期运行与循环抗污染性能测试。

2.6 PCS-Al₂O₃ 复合陶瓷膜的抗污染性能

M-50E 陶瓷膜的再生性能如图 11(b)和 11(c)

所示。经三次在线污染-清洗循环后,膜的初始渗透率仅下降 10.8%,稳定渗透率下降 9%,通量恢复率(FRR)保持在 90%以上,由污染造成的不可逆污染率(DR_{ir})仅为 10.1%[图 11(b)]。这些结果表明,膜污染引起的通量衰减主要是由于油滴在膜表

面的积聚,而非膜孔堵塞,仅需简单的化学清洗即可实现膜的再生使用。此外,在 300 min 连续测试中,膜渗透率稳定维持在 16 000 L/(m²·h·MPa),除油率高达 99%[图 11(a)],证实了 PCS-Al₂O₃ 陶瓷膜具有出色的抗污染性、再生能力和长期运行稳定性。

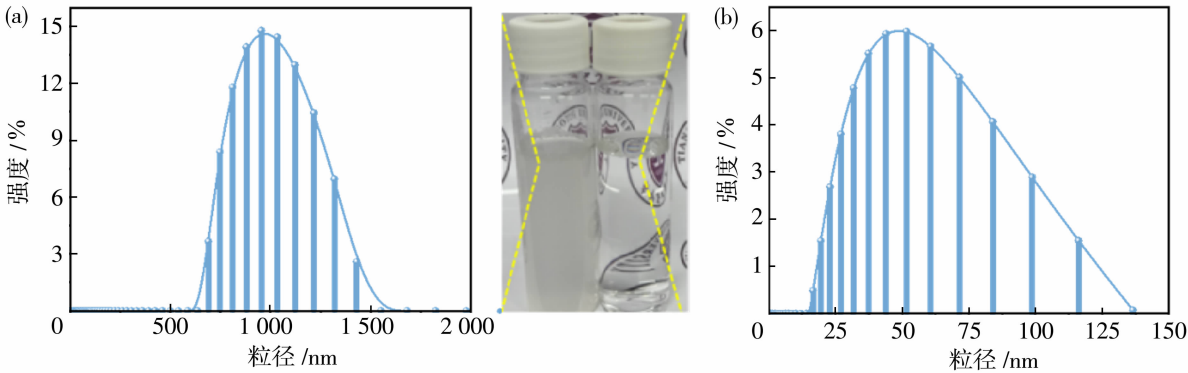


图 10 M-50E 膜的进料液(a)和过滤液(b)的光学图像及其油滴尺寸分布

Fig. 10 Optical images and oil droplet size distribution of feed solution (M-50E) (a) and filter solution (b)

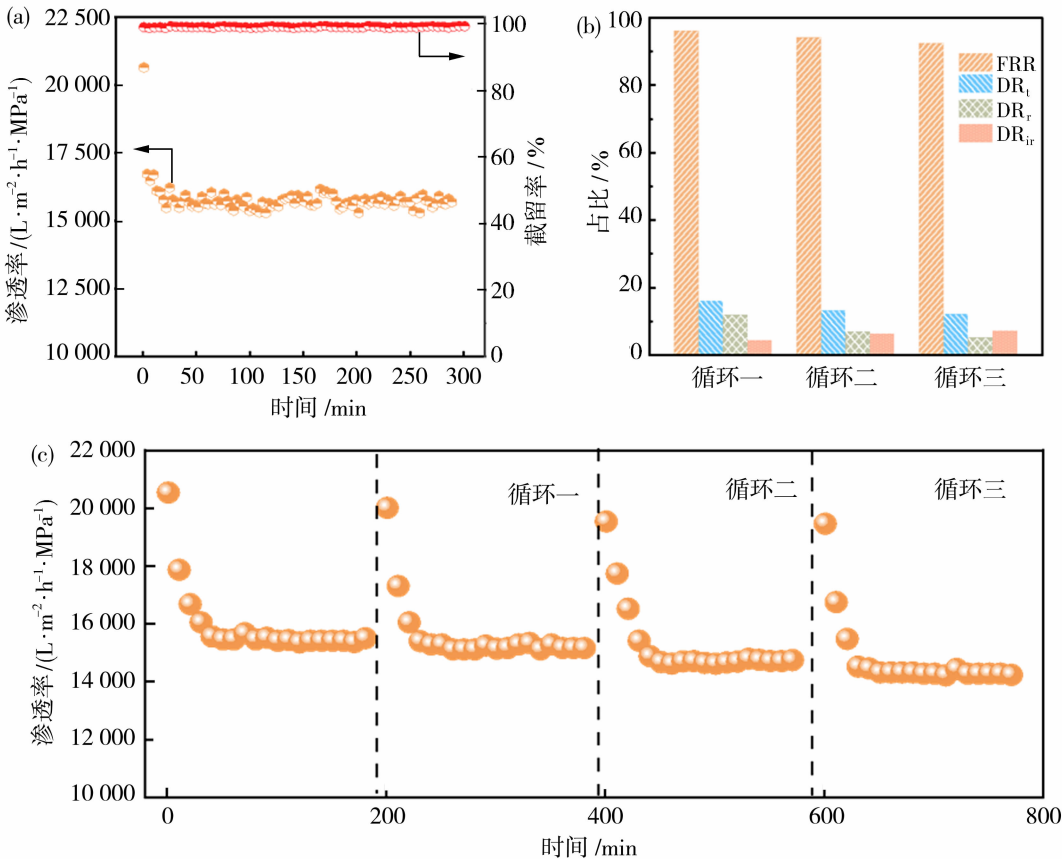


图 11 M-50E 膜的长期稳定性测试 (a);M-50E 膜连续三个处理周期各自的污染参数(b);

三次油水乳液过滤后,膜清洗循环的渗透率随时间的变化(c)

Fig. 11 The long-term stability test of M-50E ceramic membrane (a); the respective fouling parameters of the M-50E membrane in three consecutive treatment cycles (b); permeability versus time for membrane cleaning cycles after three oil-water emulsion filtrations (c)

PCS- Al_2O_3 复合陶瓷膜优异的抗污染性能主要源于两个协同机制共同作用:首先,由于 Al_2O_3 固有的丰富表面羟基使复合陶瓷膜表现出超亲水性[水接触角 $\approx 0^\circ$,水滴在 1 s 内迅速铺展,图 12(a)],同时在水下环境中对 CCl_4 展现出优异的疏油性[接触角 $\sim 154^\circ$,滚动角仅 4° ,图 12(c)、12(d)],表明其表面具有极低的油黏附力。这种特性源于稳定的亲水表面形成的致密水化层,能有效阻碍油滴吸附。其次,高温生成的莫来石晶相通过窄化孔径分布并修复膜内缺陷,进一步提升了膜的截留性能和抗污染能力。最终,这种表面化学特性(超亲水/水下疏油)与微观结构(莫来石晶相、窄孔径)的协同作用,使复合陶瓷膜实现了优异的抗污染性能^[16,45]。

表 2 将本工作所制备的陶瓷膜的抗压强度和孔隙率等性能参数与文献报道的陶瓷膜进行了比较。值得注意的是,在本研究中,陶瓷膜在类似的孔隙率水平下表现出优越的抗压强度。尤其是 M-50E、M-75E、M-100E 膜的孔隙率分别达到了 65%、59% 和 52%,其抗压强度超过了以往报道的大多数

陶瓷膜。且本工作所制备的陶瓷膜在渗透性、孔隙率、抗压强度方面取得了很好的权衡。

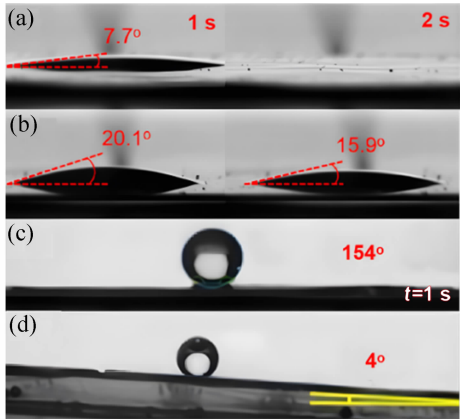


图 12 陶瓷膜表面润湿性能:空气中水接触角 CA(a);空气中 CCl_4 接触角(b);水下 CCl_4 接触角(c);水下 CCl_4 滚动角(d)

Fig. 12 Surface wettability of the ceramic membrane under various conditions; the water CA in air (a); the CCl_4 CA in air (b); the CCl_4 CA underwater (c); the CCl_4 sliding angle underwater (d)

表 2 文献中报道的陶瓷膜用于油水乳液分离的性能对比

Table 2 The comparison of O/W emulsions separation performance using ceramic membranes reported in the literatures									
膜材料	孔隙率/%	孔径/ μm	类型	抗压强度/MPa	油滴/ μm	乳液质量浓度/($\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$)	乳液渗透率/($\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-1}$)	除油率/%	文献
SiOC	54.3	0.59	平板	22.5	0.83	1	2 880	94.5	[46]
α -石英/ Al_2O_3	34.5	0.19	平板	7.8	—	0.5	1 900	97.9	[47]
莫来石/ Al_2O_3	32.7	0.12	平板	71	2	1	4 150	99	[48]
Al_2O_3	—	0.16	碟式	—	2	—	2 450	99.5	[49]
莫来石	47.2	0.185	平板	52	1.5	0.25	900	97	[50]
SiO_2 - Al_2O_3 -MgO	45	0.21	平板	22.5	—	0.5	2 720	99.7	[51]
莫来石	64	0.45	平板	43	—	1	1 005	97.5	[52]
ZrO_2	—	0.078	中空纤维	—	0.4	10	3 005	99.7	[53]
莫来石	72	0.7	中空纤维	60	1	0.5	8 800	97	[54]
Al_2O_3 /PPy	—	—	碟式	—	—	0.125	7 680	99	[55]
PCS- Al_2O_3 -100E	52	0.09		38.2			13 240	99.4	
PCS- Al_2O_3 -75E	59	0.13		32.4			14 130	99.2	
PCS- Al_2O_3 -50E	65	0.18	平板	30.8	0.5~1.5	1	16 280	99.0	本工作
PCS- Al_2O_3 -25E	69	0.25		24.1			18 010	98.8	
PCS- Al_2O_3 -H	72	0.32		18.5			20 540	98.1	

3 结论

本研究以聚碳硅烷(PCS)、聚砜(PSf)和 Al_2O_3 颗粒组成的浆料为原料,结合聚合物前驱体与相转化/烧结工艺,成功制备了具有莫来石增强相的多孔陶瓷膜。通过系统研究溶剂配比和凝固浴组成对陶

瓷膜微观形貌、孔结构特征(孔隙率、平均孔径及孔径分布)和机械性能的影响规律,发现凝固浴中乙醇含量(体积分数 0~100%)对膜性能具有显著调控作用。实验结果表明,高乙醇含量(50%~100%),所制备的陶瓷膜呈现致密的海绵状孔结构,平均孔径为 0.09~0.18 μm 、孔隙率为 52%~65%,抗压

强度达到 30.8~38.2 MPa;而低乙醇含量制备的陶瓷膜形成指状孔结构,平均孔径增大至 0.25~0.32 μm ,孔隙率提升至 69%~73%,仍保持 18.5~24.1 MPa 的较高强度。在油水分离性能测试中,M-50E 膜展现出优异的综合性能:除油率>99%、渗透率 16 280 L/($\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa}$)、窄的孔径分布(较纯 Al_2O_3 提升显著),且化学清洗后通量恢复率达 90%。本研究为开发兼具高抗压强度和优异分离性能的陶瓷膜提供了一种有效的制备策略,其在油水分离领域展现出良好的应用前景。

参考文献:

- [1] Cai Q, Zhu Z, Chen B, *et al.* Oil-in-water emulsion breaking marine bacteria for demulsifying oily wastewater[J]. *Water Res*, 2019, 149:292-301.
- [2] Gupta R K, Dunderdale G J, England M W, *et al.* Oil/water separation techniques: A review of recent progresses and future directions[J]. *J Mater Chem A*, 2017, 5(31):16025-16058.
- [3] 尹延梅, 吴秀丽, 柯永文, 等. 膜法液压油过滤净化技术研究[J]. *膜科学与技术*, 2021, 41(5):139-145.
- [4] 魏逸彬, 朱涛涛, 姬文兰, 等. 固体废弃物助烧的多孔 SiC 陶瓷膜支撑体研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2023, 51(12):3215-3226.
- [5] Wang Y, Tang J, Low Z X, *et al.* Multiscale superamphiphobic ceramic membrane for oil aerosol removal[J]. *J Membr Sci*, 2022, 642:119996.
- [6] Zou D, Xu J, Chen X, *et al.* A novel thermal spraying technique to fabricate fly ash/alumina composite membranes for oily emulsion and spent tin wastewater treatment[J]. *Sep Purif Technol*, 2019, 219:127-136.
- [7] Jedidi I, Khemakhem S, Saïdi S, *et al.* Preparation of a new ceramic microfiltration membrane from mineral coal fly ash: Application to the treatment of the textile dyeing effluents[J]. *Powder Technol*, 2011, 208(2):427-432.
- [8] Wu H, Sun C, Huang Y, *et al.* Treatment of oily wastewaters by highly porous whisker-constructed ceramic membranes: Separation performance and fouling models[J]. *Water Res*, 2022, 211:118042.
- [9] Lee K H, Kim Y M. Asymmetric hollow inorganic membranes[J]. *Key Eng Mater*, 1992, 61/62:17-22.
- [10] Lalia B S, Kochkodan V, Hashaikh R, *et al.* A review on membrane fabrication: Structure, properties and performance relationship[J]. *Desalination*, 2013, 326:77-95.
- [11] Ahmad T, Rehman L M, Al-Nuaimi R, *et al.* Thermodynamics and kinetic analysis of membrane: Challenges and perspectives[J]. *Chemosphere*, 2023, 337:139430.
- [12] Tao H, Rigoni C, Li H, *et al.* Thermodynamically controlled multiphase separation of heterogeneous liquid crystal colloids[J]. *Nat Commun*, 2023, 14(1): 5277.
- [13] Coelho L L, Luccio M D, Hotza D, *et al.* Tailoring asymmetric Al_2O_3 membranes by combining tape casting and phase inversion[J]. *J Membr Sci*, 2021, 623:119056.
- [14] Yu L, Kanezashi M, Nagasawa H, *et al.* Phase inversion/sintering-induced porous ceramic microsheet membranes for high-quality separation of oily wastewater[J]. *J Membr Sci*, 2020, 595:117477.
- [15] Zhu L, Chen M, Dong Y, *et al.* A low-cost mullite-titania composite ceramic hollow fiber microfiltration membrane for highly efficient separation of oil-in-water emulsion[J]. *Water Res*, 2016, 90:277-285.
- [16] Yu Q, Zhu J, Gong G, *et al.* Efficient preparation of ultrathin ceramic wafer membranes for the high-effective treatment of the oilfield produced water[J]. *Sep Purif Technol*, 2023, 308:122720.
- [17] Wang J, Liu T, Lu C, *et al.* Efficient oil-in-water emulsion separation in the low-cost bauxite ceramic membranes with hierarchically oriented straight pores [J]. *Sep Purif Technol*, 2022, 303:122244.
- [18] Wang X, Sun K, Zhang G, *et al.* Robust zirconia ceramic membrane with exceptional performance for purifying nano-emulsion oily wastewater [J]. *Water Res*, 2022, 208:117859.
- [19] Nishihara R K, Rudolph E, Quadri M G N, *et al.* Asymmetric mullite membranes manufactured by phase-inversion tape casting from polymethylsiloxane and aluminum diacetate[J]. *J Membr Sci*, 2019, 581: 421-429.
- [20] Miao M, Liu T, Bai J, *et al.* Engineering the wetting behavior of ceramic membrane by carbon nanotubes via a chemical vapor deposition technique[J]. *J Membr Sci*, 2022, 648:120357.
- [21] Fontão N C, Wilhelm M, Rezwan K. Asymmetric polysiloxane-based SiOC membranes produced via phase inversion tape casting process[J]. *Mater Des*, 2021, 198:109328.
- [22] 乔玉林, 薛胤昌, 刘 军, 等. 聚合物先驱体材料体系的陶瓷化研究进展与展望[J]. *材料导报*, 2016, 30(11):1-6.

- [23] Fu S, Zhu M, Zhu Y. Organosilicon polymer-derived ceramics: An overview[J]. *J Adv Ceram*, 2019, 8(4):457-478.
- [24] Guettari M, Gharbi A. A model to study the behavior of a polar polymer in the mixture of polar solvents[J]. *J Macromol Sci, Part B:Phys*, 2010, 49(3):592-601.
- [25] 董黎明, 王仁丽, 陈浩. 浊度滴定法估算杂萘联苯聚芳醚腈三维溶解度参数[J]. *广州化工*, 2014, 42(18):99-102.
- [26] Qiu J, Albrecht J, Janey J. Synergistic solvation effects: Enhanced compound solubility using binary solvent mixtures[J]. *Org Process Res Dev*, 2019, 23(7):1343-1351.
- [27] Yong H, Sommer J U. Cononsolvency effect: When the hydrogen bonding between a polymer and a cosolvent matters [J]. *Macromol*, 2022, 55(24):11034-11050.
- [28] Su D, Li Y L, An H J, *et al.* Pyrolytic transformation of liquid precursors to shaped bulk ceramics[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2010, 30(6):1503-1511.
- [29] Tanaka S, Doi A, Nakatani N, *et al.* Synthesis of ordered mesoporous carbon films, powders, and fibers by direct triblock-copolymer-templating method using an ethanol/water system[J]. *Carbon*, 2009, 47(11):2688-2698.
- [30] Yousef S, Eimontas J, Striugas N, *et al.* Pyrolysis kinetic behavior and TG-FTIR-GC-MS analysis of end-life ultrafiltration polymer nanocomposite membranes [J]. *Chem Eng J*, 2022, 428:131181.
- [31] Goh P S, Ng B C, Lau W J, *et al.* Inorganic nanomaterials in polymeric ultrafiltration membranes for water treatment[J]. *Sep Purif Rev*, 2015, 44(3):216-249.
- [32] Lu A H, Spliethoff B, Schüth F. Aqueous synthesis of ordered mesoporous carbon via self-assembly catalyzed by amino acid[J]. *Chem Mater*, 2008, 20(16):5314-5319.
- [33] Kumagai S, Sato M, Ma C, *et al.* A comprehensive study into the thermo-oxidative degradation of sulfur-based engineering plastics[J]. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2022, 168:105754.
- [34] Kim T E, Khishigbayar K E, Cho K Y. Effect of heating rate on the properties of silicon carbide fiber with chemical-vapor-cured polycarbosilane fiber[J]. *J Adv Ceram*, 2017, 6(1):59-66.
- [35] Yu Y, Guo Y, Cheng X, *et al.* Pyrolysis behavior of titanium-containing polycarbosilane in air[J]. *J Inorg Organomet Polym Mater*, 2010, 20(4):714-719.
- [36] Li H, Zhang L, Cheng L, *et al.* Effect of the polycarbosilane structure on its final ceramic yield[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2008, 28(4):887-891.
- [37] Ishikawa T. Photocatalytic fiber with gradient surface structure produced from a polycarbosilane and its applications[J]. *Int J Appl Ceram Technol*, 2004, 1(1):49-55.
- [38] Hasegawa Y, Feng C X, Song Y C, *et al.* Ceramic fibres from polymer precursor containing Si—O—Ti bonds[J]. *J Mater Sci*, 1991, 26(13):3657-3664.
- [39] Hasegawa Y. Synthesis of continuous silicon carbide fibre[J]. *J Mater Sci*, 1989, 24(4):1177-1190.
- [40] Cao J, Zhang H, Xu W, *et al.* Poly(vinylidene fluoride) porous membranes precipitated in water/ethanol dual-coagulation bath: The relationship between morphology and performance in vanadium flow battery[J]. *J Power Sources*, 2014, 249:84-91.
- [41] Tuan W H, Chen J R, Ho C J. Critical zirconia amount to enhance the strength of alumina[J]. *Ceram Int*, 2008, 34(8):2129-2135.
- [42] Deng X, Yang F, Ma J, *et al.* Ternary phase field model and characterization of water/NMP/polysulfone membrane prepared by non-solvent induced phase separation[J]. *Sep Purif Technol*, 2024, 330:125307.
- [43] Liu H, Liu J, Hong Z, *et al.* Preparation of hollow fiber membranes from mullite particles with aid of sintering additives[J]. *J Adv Ceram*, 2021, 10(1):78-87.
- [44] Vinoth Kumar R, Kumar Ghoshal A, Pugazhenth G. Elaboration of novel tubular ceramic membrane from inexpensive raw materials by extrusion method and its performance in microfiltration of synthetic oily wastewater treatment[J]. *J Membr Sci*, 2015, 490:92-102.
- [45] Chen N, Chen S, Yin H, *et al.* Durable underwater super-oleophobic/super-hydrophilic conductive polymer membrane for oil-water separation[J]. *Water Res*, 2023, 243:120333.
- [46] Dong B B, Wang F H, Yang M Y, *et al.* Polymer-derived porous SiOC ceramic membranes for efficient oil-water separation and membrane distillation[J]. *J Membr Sci*, 2019, 579:111-119.
- [47] Gao J, Qiu M, Chen X, *et al.* One-step sintering for anti-fouling piezoelectric α -quartz and thin layer of alumina membrane [J]. *J Membr Sci*, 2023, 667:121188.
- [48] Gao Y, Xu G, Zhao P, *et al.* One step co-sintering

- synthesis of gradient ceramic microfiltration membrane with mullite/alumina whisker bi-layer for high permeability oil-in-water emulsion treatment[J]. *Sep Purif Technol*, 2023, 305:122400.
- [49] Liu G, Yang Y, Liu H, *et al.* Preparation of disc ceramic membrane by a printing and dip-coating method for oil-water separation [J]. *Sep Purif Technol*, 2023, 315:123552.
- [50] Liu M, Zhu Z, Zhang Z, *et al.* Development of highly porous mullite whisker ceramic membranes for oil-in-water separation and resource utilization of coal gangue [J]. *Sep Purif Technol*, 2020, 237:116483.
- [51] Mao H, Zhou S, Qiu M, *et al.* Piezoceramic membrane equipped with superwetting interface and in-situ ultrasound performance for efficient oil/water emulsion separation [J]. *Desalination*, 2023, 555: 116545.
- [52] Rashad M, Ligesh G, Sabu U, *et al.* A novel monolithic mullite microfiltration membrane for oil-in-water emulsion separation[J]. *J Membr Sci*, 2021, 620:118857.
- [53] Wang X, Sun K, Zhang G, *et al.* Robust zirconia ceramic membrane with exceptional performance for purifying nano-emulsion oily wastewater[J]. *Water Res*, 2022, 208:117859.
- [54] Wu H, Sun C, Huang Y, *et al.* Treatment of oily wastewaters by highly porous whisker-constructed ceramic membranes: Separation performance and fouling models[J]. *Water Res*, 2022, 211:118042.
- [55] Baig U, Waheed A. An efficient and simple strategy for fabricating a polypyrrole decorated ceramic-polymeric porous membrane for purification of a variety of oily wastewater streams[J]. *Environ Res*, 2023, 219:114959.

Preparation of polycarbosilane-induced composite ceramic membranes and oil-water separation

ZHANG Di¹, JIA Haiqi¹, ZHU Jiaming¹, ZHANG Zhaoqian¹,
LI Xing², LIU Huaizhu³, LIAO Mingjia², GONG Genghao¹

(1. State Key Laboratory of Advanced Separation Membrane Materials, School of Material Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China; 2. College of Chemical Engineering, Chongqing Chemical Industry Vocational College, Chongqing 401228, China; 3. Tangshan Jiyou Ruifeng Chemical Limited Company, Jidong Oilfield, Tangshan 063500, China)

Abstract: To address the critical challenges of complex fabrication processes, high energy consumption, and limited separation performance in conventional ceramic membranes, this study proposed a novel composite ceramic membrane fabrication strategy based on synergistic optimization of polycarbosilane (PCS)-derived ceramics and phase inversion/sintering processes. Using polysulfone (PSf) as the polymer matrix, alumina (Al_2O_3) as the base material, and PCS as the ceramic precursor, a casting solution by optimizing the *N*-methyl-pyrrolidone/tetrahydrofuran (NMP/THF) mixed solvent system was developed. During sintering at 1 450 °C, the silica (SiO_2) generated from PCS pyrolysis reacts in situ with Al_2O_3 to form mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) crystals, which significantly enhanced the microstructure and mechanical properties of the membrane material. This study systematically investigated the effects of solvent composition and coagulation bath conditions on membrane performance. The results demonstrated that the composite ceramic membranes prepared under various coagulation bath conditions exhibited the following outstanding advantages: porous structure characteristics with high porosity (52%~73%) and excellent compressive strength (18.5~38.2 MPa), along with tunable pore sizes (90~320 nm); exceptional separation performance for 1 000 mg/L oil-in-water emulsions [permeance: 13 240~20 540 L/(m²·h·MPa),

(下转第 41 页)

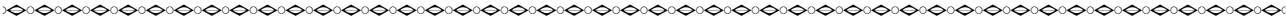
Molecular dynamics simulation study of water transport
in boron nitride nanotube membranes

WU Jinwen¹, ZHU Zhihao¹, KANG Guodong², CAO Yiming²

- (1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Anqing Normal University, Anqing 246133, China;
- 2. Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China)

Abstract: Water pollution and scarcity are becoming increasingly severe, driving significant attention to the development of efficient and sustainable membrane-based water treatment technologies. In recent years, one-dimensional nanotubes have emerged as a research hotspot due to their exceptional water transport properties. In this study, molecular dynamics (MD) simulations were employed to investigate the water transport characteristics in different boron nitride nanotubes (BNNTs) by analyzing the number density, structure and orientation of water molecules. The simulation results showed that, under the same conditions, the water flux of the zigzag BNNT (19, 0) with nitrogen atoms as the inlet end was the smallest. Water molecules will undergo irregular orientation inversion within BNNTs and promote transport by increasing the bond angle. Furthermore, in nanochannels with different pore sizes, smaller pore diameters required water molecules to adopt larger average orientation angles and bond angles to enhance transport. And under certain conditions, long membranes were more conducive to water transmission. Simulations were conducted over a temperature range of 280 K to 360 K, higher temperatures reduced the accumulation of water molecules at the entrance, thereby enhancing water transport. In addition, increasing the pressure also raised the water flux.

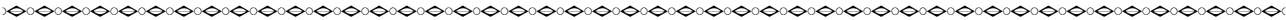
Key words: boron nitride; water transport; orientation; molecular dynamics



(上接第 18 页)

due to their ordered pore structure and high hydrophilicity. In this study, a dense seed layer was achieved by rubbing a pre-synthesized LTA seed sol onto a 200 mm macroporous α - Al_2O_3 support, followed by the fabrication of high-performance tubular LTA zeolite membranes via a secondary growth method. The effects of synthesis parameters were systematically investigated to optimize the LTA zeolite membrane morphology and separation performance, including the presence or absence of a PTFE liner in the autoclave, water-to-silica ratio in the seed sol, crystallization time, aging time of the synthesis solution, and rotation speed of the oven. Under optimal conditions, the tubular LTA zeolite membrane exhibited a high flux of 2.23 kg/(m² · h) and an ultrahigh separation factor of 22 050 for dehydrating 90% (mass fraction) ethanol/water at 348.15 K. These results highlight the exceptional potential of as-synthesized LTA membranes for scale-up industrial applications in solvent dehydration processes.

Key words: LTA zeolite membrane; pervaporation; ethanol dehydration; seed sol-assisted method



(上接第 32 页)

oil rejection; 98.1% ~ 99.4%]; and remarkable antifouling properties, achieving 90% flux recovery through simple chemical cleaning. Compared to pure Al_2O_3 membrane, the PCS- Al_2O_3 composite ceramic membrane fabricated under optimized conditions exhibited a 54% increase in porosity while its compressive strength did not significantly degrade, maintaining mechanical performance comparable to that of pure Al_2O_3 membranes, successfully overcoming the technical challenge in conventional ceramic membranes of balancing high porosity with high mechanical strength.

Key words: ceramic membrane; polycarbosilane; oil-water separation; phase inversion/sintering