

研究论文

DOI: 10.11949/j.issn.0438-1157.20160994

多孔 PZT 压电陶瓷膜的制备及其抗污染性能

毛恒洋, 邱鸣慧, 范益群

(南京工业大学化工学院, 材料化学工程国家重点实验室, 国家特种分离膜工程技术研究所, 南京 210009)

摘要: 以 $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ (PZT) 压电陶瓷粉体为原料, 通过干压成型的方法制备多孔 PZT 陶瓷膜, 考察了煅烧温度对多孔 PZT 陶瓷膜的机械强度、孔隙率以及纯水渗透性能的影响。当煅烧温度为 950°C 时, 可制备出纯水渗透率为 $850 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-1}$, 孔径为 300 nm , 机械强度为 47.8 MPa , 孔隙率为 34% 的多孔 PZT 陶瓷膜。在此基础上, 考察了极化温度与极化电压对多孔 PZT 陶瓷膜压电性能的影响, 并对极化后的 PZT 压电陶瓷膜进行萃取和表面等离子刻蚀处理。结果表明: 极化温度为 120°C 、极化电压强度为 $4 \text{ kV} \cdot \text{mm}^{-1}$, 极化后经热乙醇萃取及表面等离子刻蚀 4 min 后, 多孔 PZT 压电陶瓷膜在外加交流电为 20 V 时, 产生的共振振幅信号值达 34.8 mV 。将制备的多孔 PZT 压电陶瓷膜在粒径为 600 nm 的含油乳化液中进行过滤实验, 发现陶瓷膜两端未加交流电时, 其通量在 2 h 内衰减至 4%。而加交流电后, 其稳定通量可维持在 20% 左右, 表明制备的多孔 PZT 压电陶瓷膜具有良好的抗污染效果。

关键词: 多孔陶瓷膜; 压电陶瓷; 极化; 原位振动

中图分类号: TQ 174

文献标志码: A

文章编号: 0438—1157 (2017) 03—1224—07

Porous PZT ceramic membranes and their anti-fouling performance

MAO Hengyang, QIU Minghui, FAN Yiqun

(State Key Laboratory of Materials-oriented Chemical Engineering, National Engineering Research Center for Special Membranes, College of Chemical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 210009, Jiangsu, China)

Abstract: Porous PZT ceramic membranes were fabricated by dry pressing PZT powder. Study of sintering temperature on mechanical strength, porosity and pure water permeability showed that the membrane obtained at 950°C sintering temperature had pure water permeability of $850 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-1}$, average pore size about 300 nm , mechanical strength of 47.8 MPa , and porosity of 34%. Further study of poling temperature and electric voltage on piezoelectric property of porous PZT ceramic membranes, which were extracted and plasma etched after poling, showed that after poling at temperature of 120°C and electric field of $4 \text{ kV} \cdot \text{mm}^{-1}$, hot alcohol extraction, and 4 min plasma etching, the porous PZT ceramic membranes could create a resonance signal with an amplitude of 34.8 mV when applied to 20 V of an alternating current (AC). Filtration study of the membrane in wastewater oil emulsion with particles of size about 600 nm showed that flux decreased to 4% within 2 h without electric field whereas the flux was stabilized at 20% with AC, which indicated the porous PZT membrane had an excellent anti-fouling performance.

Key words: porous ceramic membrane; PZT ceramic; poling; *in-situ* vibration

2016-07-13 收到初稿, 2016-11-28 收到修改稿。

联系人: 邱鸣慧。第一作者: 毛恒洋 (1991—), 男, 硕士研究生。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21506093, 91534108); 江苏省自然科学基金项目 (BK20150947); 国家高科技研究发展计划项目 (2012AA03A606)。

Received date: 2016-07-13.

Corresponding author: QIU Minghui, qiumh_1201@njtech.edu.cn

Foundation item: supported by the National Natural Science of China (21506093, 91534108), the Natural Science Foundation of Jiangsu Province (BK20150947) and the National High Technology Research and Development Program of China (2012AA03A606).

引 言

膜分离技术以选择性透膜为分离介质, 通过在膜两边施加一定推动力, 使原料侧组分选择性地透过膜, 以达到分离提纯目的。它具有无相变、低能耗、高效率、工艺简单、操作方便以及便于与其他技术集成等优点^[1-4]。然而膜污染是膜分离技术在实际应用中面临的共性难题, 污染物在膜面或者膜孔内发生积累的膜污染现象, 不仅使膜过滤通量严重衰减, 还可能影响膜对分离物质的截留性能, 直接影响膜分离过程经济性与可靠性^[5-7]。目前通过机械冲洗、高压反冲、化学清洗、超声强化等^[8-9]手段对膜进行清洗, 是恢复膜通量的常用方法。超声强化是一种行之有效的清洗技术, 超声空化效应不仅能冲蚀、分散在膜表面形成的污染层, 还能作用到很多其他传统方法不能清洗到的死角、空隙。将超声场与膜分离过程耦合, 能在膜分离过程中强化传质, 起到有效控制膜污染^[10-12]的作用。

超声场与膜分离过程耦合用于膜抗污染的研究吸引了众多研究者的关注。Chen 等^[13-14]在陶瓷膜连续超滤过程中引入外加超声源, 发现在超声频率为 20 kHz 的条件下, 膜通量没有任何衰减, 而普通超滤过程, 膜通量衰减 60%。还有研究发现将超声场引入超滤工艺处理生物提取液^[15]、含油废水等体系时, 膜通量显著提高 70%~150%。由于外加超声场对膜过滤装置有特殊要求, 近年来, 有学者提出了新型的超声场与膜分离耦合工艺, 其特点是膜材料自身具有压电性, 即在过滤过程中膜自身可以产生振动, 原位发射超声。研究者们^[16-18]发现在膜厚为 123 μm 、孔径为 220 nm 的 PVDF 压电微滤膜上施加电场使 PVDF 膜在过滤的同时产生原位振动, 结果表明 PVDF 压电膜产生的振动可以极大缓解膜污染, 使膜的稳定通量由初始值的 0.96% 提高到 5.5% 以上。与有机 PVDF 相比, 锆钛酸铅系 (PZT) 压电陶瓷具有更高的居里温度和优良的介电、压电性能^[19], 并且将 PZT 压电陶瓷制备成 PZT 陶瓷膜具有优良的机械强度和化学稳定性。

PZT 压电陶瓷内包含随机排列的电畴, 经高压极化后随机取向的电畴取向于所加电场方向排列, 并在电场撤销之后保持正负极分离的状态。在极化后的压电陶瓷两端施加交变电场, 在交变电场作用下 PZT 陶瓷会产生高频机械振动, 实现电能向机械能的转化。PZT 压电陶瓷广泛用于制备高灵敏度水

声传感器和医用超声换能器等领域^[20-22], 本文提出将 PZT 压电陶瓷制备成孔径分布均匀的多孔分离膜, 这种以压电陶瓷为原料制备的分离膜集分离性能与压电性能于一体, 在分离的同时施加交变电场可以产生超声振动, 减缓过滤过程中污染物在膜表面及孔道内的堆积, 减缓浓差极化现象, 从而起到抗污染的效果^[23]。目前有关压电分离膜的研究鲜有报道, 因此需要研究制备工艺对多孔 PZT 陶瓷膜多孔性、渗透性和强度等影响。并且制备的多孔 PZT 陶瓷膜中存在的空气相与 PZT 陶瓷相电学性能存在较大差异, 需要研究极化工艺对多孔 PZT 陶瓷膜压电性能的影响。

本文针对多孔 PZT 陶瓷膜的制备与极化展开研究, 其一, 以 PZT 压电陶瓷粉体为原料, 制备多孔 PZT 陶瓷膜, 研究制备工艺对多孔结构、渗透性能、强度的影响, 保证了其作为分离膜的前提; 其二, 对多孔膜的极化工艺和后处理条件进行研究, 获得了具有良好压电性能的多孔分离膜并在含油乳液废水中考察了分离膜的抗污染性能。

1 实验材料和方法

1.1 原料

PZT 粉体 (粒径 500 nm, $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$, 汉宁电子有限公司), 绝缘油 (白油, Sigma-Aldrich 公司), 乙醇 (分析纯, 无锡市亚盛化工有限公司), 去离子水 (电导率 $\leq 10 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 实验室自制反渗透水)。

1.2 多孔 PZT 压电陶瓷膜制备

将 PZT 粉体在 15 MPa 下加压成型, 制成 50 mm \times 6 mm \times 6 mm 的样条和 $\phi 30$ mm \times 2 mm 的片状陶瓷膜。室温干燥 12 h 后, 将样品分别在 900、950、1000、1050 以及 1100 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下烧成。

1.3 多孔 PZT 压电陶瓷膜表征

采用扫描电镜 (S4800, Hitach 公司, 日本) 表征多孔 PZT 陶瓷膜微观形貌; 采用拉力试验机 (CMT-6203, 新三思材料检测公司, 中国), 通过三点抗弯强度 (GB 1965—1996) 测定多孔 PZT 压电陶瓷膜的抗弯强度; 采用阿基米德法原理测定多孔 PZT 压电陶瓷膜的孔隙率; 采用自动压汞仪 (Poremaster GT-60, QUANTACHROME 公司, 美国) 测定多孔 PZT 压电陶瓷膜的平均孔径及分布; 采用实验室自制的多孔陶瓷膜测试平台, 在操作压力为 0.1 MPa 下测定多孔 PZT 压电陶瓷膜的渗透性能。

1.4 多孔 PZT 压电陶瓷膜极化及性能测试

对多孔 PZT 陶瓷膜进行极化, 在高压电场作用下, 多孔 PZT 陶瓷膜颗粒间存在的随机排列的铁电畴取向会趋于所加电场的方向有序排列, 并且撤销电场后其内部铁电畴仍能保持有序排列状态^[24]。极化后的多孔 PZT 压电陶瓷膜将表现出正压电效应及逆压电效应, 可以实现电能与机械能的相互转换。控制充分的极化时间 1 h^[25], 油浴温度分别为 100、120、140 °C, 极化电场强度分别为 2、3、4、5 kV · mm⁻¹, 考察极化温度和极化电场强度对多孔 PZT 压电陶瓷膜压电性能的影响。

将极化后的多孔 PZT 压电陶瓷膜置于图 1 所示装置中检测其共振频率与共振振幅。控制信号发射器输出电压为 20 V, 从 0 至 300 kHz 逐步调节发射器输出交流电频率, 采用水下超声探测器捕捉多孔 PZT 陶瓷膜产生的振动信号, 并通过示波器将信号输出, 从而测得 PZT 陶瓷膜振动所对应的频率与振幅 (以电压的形式给出)。当 PZT 陶瓷膜达到共振时, 陶瓷膜的振动频率与信号发射器输出的交流电频率相同, 且振幅达到最高值。极化后多孔 PZT 压电陶瓷膜的共振振幅越高, 表明其将电能转化为机械能的能力越强, 压电性能越好。

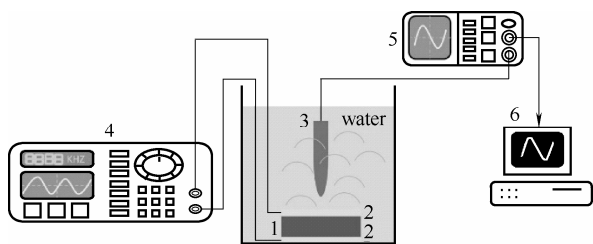


图 1 共振频率检测装置

Fig.1 Schematic of resonant frequency response testing equipment

1—porous PZT ceramic membrane; 2—electrode; 3—hydrophone;
4—signal projector; 5—oscilloscope; 6—computer

2 结果与讨论

2.1 煅烧温度对多孔 PZT 陶瓷膜性能的影响

通过干压成型的方法将 PZT 粉体制成片状陶瓷膜, 不同煅烧温度下得到的多孔 PZT 陶瓷膜表面微观形貌如图 2 所示。从电镜结果可看出, 在 5 个煅烧温度下 PZT 陶瓷膜均为多孔结构, 随着煅烧温度逐步升高, PZT 粉体颗粒间颈部连接作用加强, 陶瓷膜孔隙率逐步减小。

将 PZT 粉体压制成 50 mm × 6 mm × 6 mm 的样条, 在不同温度下煅烧成型, 考察了煅烧温度对样

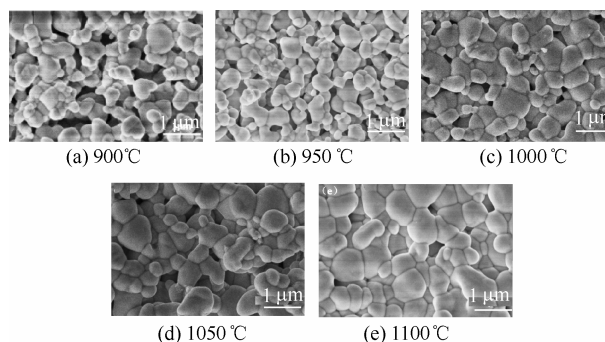


图 2 不同煅烧温度下多孔 PZT 陶瓷膜表面微观形貌
Fig.2 Surface microstructure of porous PZT ceramic membranes at different sintering temperature

条机械强度的影响, 结果如图 3 所示。从图中可知随着煅烧温度的升高, 陶瓷膜机械强度逐步增加, 从 900 °C 时的 21.6 MPa 增加到 1100 °C 时的 83.6 MPa。结合图 2 多孔 PZT 陶瓷膜的表面微观形貌可知随着煅烧温度的升高, PZT 粉体颗粒间颈部连接加强, 从而提高了多孔陶瓷膜的机械强度。对不同温度煅烧的多孔 PZT 陶瓷膜的孔隙率及纯水渗透性能进行测试, 随着煅烧温度的升高多孔 PZT 陶瓷膜的孔隙率逐步降低, 从 900 °C 时的 33.4% 降低到 1100 °C 时的 16.4%, 这是煅烧温度升高导致陶瓷膜致密化造成的, 并且纯水渗透性能也随之下降, 从 900 °C 时的 1100 L · m⁻² · h⁻¹ · MPa⁻¹ 下降至 1100 °C 时的 120 L · m⁻² · h⁻¹ · MPa⁻¹ 左右。综合考虑多孔 PZT 陶瓷膜机械强度、孔隙率以及纯水渗透性能, 选择煅烧温度为 950 °C 作为合适的煅烧温度, 此时所获得的 PZT 陶瓷膜的机械强度为 47.8 MPa, 孔隙率为 34%, 纯水渗透率为 850 L · m⁻² · h⁻¹ · MPa⁻¹。该条件下制备得到的多孔陶瓷膜的孔径分布如图 4 所示, 制备的多孔陶瓷膜孔径分布较窄, 平均孔径在 300 nm 左右, 无大孔缺陷。

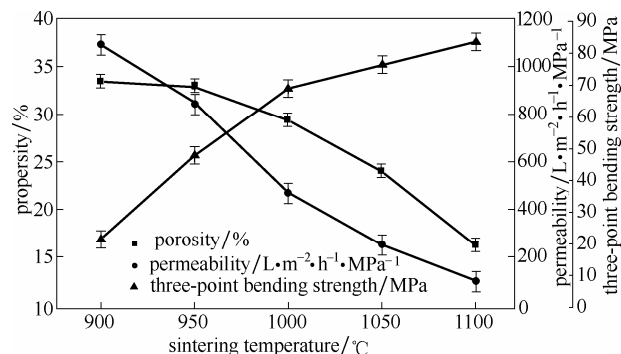


图 3 煅烧温度对多孔 PZT 陶瓷膜性能的影响

Fig.3 Effect of sintering temperature on properties of porous PZT ceramic membranes

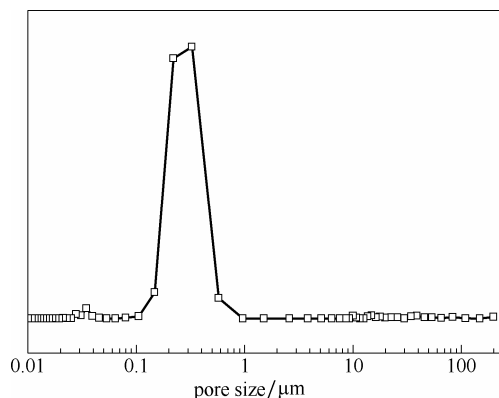


图 4 多孔 PZT 陶瓷膜孔径分布曲线

Fig.4 Pore size distribution curve of porous PZT ceramic membrane

2.2 极化条件对多孔 PZT 陶瓷膜压电性能的影响

将 950℃ 煅烧得到的多孔 PZT 陶瓷进行极化，调节油浴温度为 100、120、140℃，极化电场强度为 2、3、4、5 kV · mm⁻¹，根据文献报道，选取极化时间为 1 h^[26-27]。采用图 1 所示装置对极化后的多孔 PZT 陶瓷膜进行压电性能检测。考察了温度和电压对多孔 PZT 陶瓷膜压电性能的影响，实验结果见表 1。从表中数据可以看出提高油浴温度，增加极化电压强度可以强化 PZT 陶瓷膜的极化效果，但温度升高会降低 PZT 陶瓷膜的击穿电压，降低了极化所用直流电压的上限。样品之间共振频率存在差异是由样品个体的厚度与孔微观结构的偏差所造成的。综合考虑温度与电压对极化效果的影响，当控制油浴温度为 120℃、极化电场强度为 4 kV · mm⁻¹ 时所得到的 PZT 陶瓷膜具有较好的压电性能。此时当信号发射器的输出交流电电压为 20 V、频率为

表 1 极化温度与电场强度对多孔 PZT 陶瓷膜压电性能的影响

Table 1 Effect of poling temperature and electric field intensity on piezoelectric properties of porous PZT ceramic membranes

Sample	T/°C	E/kV · mm ⁻¹	f _R /kHz	V _R /mV
1	100	2	187	4.16
2	100	3	192	4.96
3	100	4	186	14.8
4	100	5	breakdown	
5	120	2	178	6.96
6	120	3	223	12.8
7	120	4	231	44.8
8	120	5	breakdown	
9	140	2	220	8.4
10	140	3	232	22
11	140	4	breakdown	

231 kHz 时，检测到的 PZT 陶瓷膜共振频率为 231 kHz，电信号值为 44.8 mV。

2.3 多孔 PZT 压电陶瓷膜的渗透性能研究

极化后的 PZT 陶瓷膜纯水通量和 N₂ 渗透通量均接近 0，这是由于多孔 PZT 陶瓷膜在绝缘油(C₁₆~C₂₀ 正构烷烃)中极化后膜表面覆盖及孔道内填充了绝缘油所造成的。对比极化前后 PZT 陶瓷膜质量变化，发现极化后每片陶瓷膜质量均增加，m_油=0.36 g 左右，结合陶瓷膜体积 V₀=1.23 cm³，孔隙率 ε=34%，绝缘油密度 ρ_油=0.877 g · cm⁻³，由

$$x = \frac{V_{油}}{V_{孔}} \times 100\% = \frac{m_{油}/\rho_{油}}{V_0 \epsilon} \times 100\% = 98.2\% \quad (1)$$

计算得多孔 PZT 陶瓷膜孔隙填充率 x=98.2%，表明多孔 PZT 陶瓷膜极化后孔道内基本被绝缘油填满，呈高度填充状态。将极化后的 PZT 陶瓷膜浸没在 60℃ 的无水乙醇中 30 min，萃取出孔道内的绝缘油，烘干称量，陶瓷膜质量基本可以恢复到原始状态，在 0.05 MPa 下的氮气渗透率达到 1.1 × 10⁵ L · m⁻² · h⁻¹ · MPa⁻¹ 左右，与未极化的 PZT 陶瓷膜相近，表明萃取后孔道内的绝缘油几乎被完全去除，孔结构得到恢复。但此时纯水通量仍然为 0，这是因为 PZT 陶瓷膜表面及孔道壁面附着绝缘油组分，阻碍了水滴进入陶瓷膜孔道，导致跨膜压差为 0.05 MPa 时仍无纯水通量。

为增加 PZT 陶瓷膜的纯水渗透性能，选择对萃取后的陶瓷膜进行等离子刻蚀处理，去除陶瓷膜表面疏水基团^[28-29]，并用水滴接触角表征其表面亲疏水性。如图 5 所示，未极化的陶瓷膜表面和孔内存在大量羟基基团^[30]，亲水性较强，水滴初始接触角

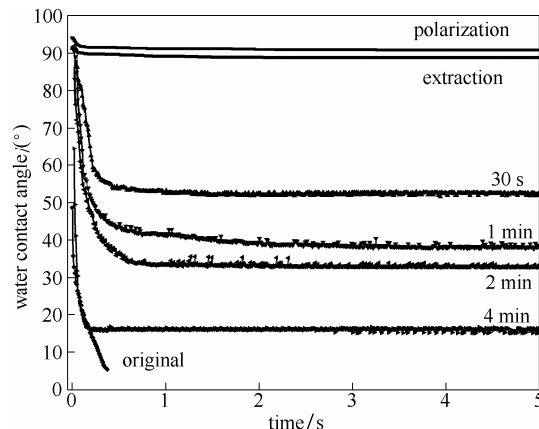


图 5 不同处理条件下 PZT 陶瓷膜水滴接触角随时间的变化关系

Fig.5 Time dependence of water contact angles for PZT membranes with different treatments

为 49°, 并在 0.5 s 内完全渗入膜孔内。极化后的 PZT 陶瓷膜表面疏水性加强, 水滴接触角为 91° 并且在 5 s 内没有减小。虽然经过萃取后 PZT 陶瓷膜表面及孔道内填充的绝缘油被去除, 但表面及孔道内附着疏水绝缘油组分, 接触角没有明显减小。随着等离子刻蚀时间增加, 陶瓷膜亲水性加强, 表明附着在陶瓷膜表面的疏水基团数量逐渐减少。当刻蚀时间为 4 min 时陶瓷膜表面亲水性基本恢复, 接触角为 16°, 由于等离子刻蚀只能处理膜表面基团, 孔道内存在的疏水基团使水滴无法浸润孔道。

未极化、极化后、萃取后以及等离子刻蚀 4 min 4 种处理条件下得到的 PZT 陶瓷膜的质量、20 V 交流电下的共振振幅, 以及在 0.05 MPa 下的纯水渗透率与氮气渗透率测量结果见表 2。从表中数据可知极化后的多孔 PZT 陶瓷膜经乙醇萃取、再等离子刻蚀 4 min 后氮气渗透率可以恢复到 $1.1 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-1}$ 左右, 纯水渗透率恢复到 $700 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-1}$ 左右, 共振信号为 34.8 mV。图 6 给出了极化后与萃取后的 PZT 陶瓷膜的共振曲线。萃取后的多孔 PZT 陶瓷膜共振信号为 34.8 mV, 略低于极化后的 PZT 陶瓷膜, 这是因为振动产生的超声波在萃取后的多孔 PZT 陶瓷膜孔道内的空间耗散^[31]所造成。可以通过提高 PZT 陶瓷膜两端交流电电压来补偿多孔 PZT 陶瓷膜孔道内的超声损耗。

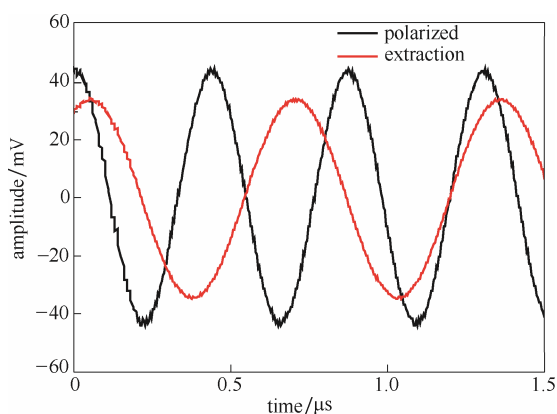


图 6 极化后与萃取后的多孔 PZT 陶瓷膜共振曲线
Fig.6 Resonance curves of polarized membranes and extracted membranes

2.4 多孔 PZT 压电陶瓷的抗污染性能

将处理后的多孔 PZT 压电陶瓷膜用于 $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的含油乳化液废水中进行过滤实验, 油滴的平均粒径在 600 nm 左右, 但其粒径分布较宽, 存在的粒径小于 200 nm 的油滴是造成过滤过程中膜孔内污染的主要原因。极化后的多孔 PZT 压电陶瓷膜在 190 kHz 处具有最高的振动响应值, 未极化的多孔 PZT 陶瓷膜没有检测到超声信号。选择将极化的和未极化的 PZT 陶瓷膜在施加交流电和不施加交流电的条件下进行了 4 组过滤实验, 实验所用交流电频率为 190 kHz, 电压为 20 V, 实验结果如图 7 所示。从图中可以看出, 极化后的 PZT 陶瓷膜在不加交流电的条件下, 渗透通量在 2 h 内衰减到初始值的 4% 左右。而在施加交流电的条件下, 其渗透通量在 4 h 运行时间内可以维持在初始通量的 20% 左右, 稳定通量比未加交流电场时提高了 400%。而未极化的 PZT 陶瓷膜在施加电场和未加电场的条件下渗透通量在 2 h 内均减小到初始通量的 4%。这表明通过施加交流电场, 极化后的多孔 PZT 压电陶瓷膜产生的原位振动起到了良好的抗污染效果。将本文制备的多孔 PZT 压电陶瓷膜与文献报道的具有抗污染性能的分离膜进行对比: Liu 等^[32]通过改性接枝的方法, 在孔径为 220 nm 的 PVDF 膜表面接枝聚赖氨酸甲基丙烯酰胺, 增加了膜层的亲水性, 从而减少疏水组分对膜孔的堵塞效果, 并用于 $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的含油乳化液进行过滤实验, 结果表明, 未改性膜的稳定通量为初始值的 11% 而改性后稳定通量提升至 31%; Coster 等^[16]将孔径为 220 nm 的 PVDF 膜进行极化, 在交流电作用下使膜产生振动并在 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 PEG 溶液中进行抗污染实验, 未极化膜稳定通量为初始值的 0.96% 而极化后振动膜稳定通量提升至 5.5%。与文献对比表明本文制备的 PZT 压电膜抗污染性能达到了目前抗污染膜研究的较好水平。表 3 给出了施加和不施加交流电的条件下, 极化和未极化多孔 PZT 陶瓷膜渗透侧液体中碳含量。从表中数据可以看出, 极化与未极化的多孔 PZT 陶瓷膜对体系中的油滴具有较好的截留性能,

表 2 不同处理条件对 PZT 陶瓷膜性能的影响

Table 2 Effects of different treatments on properties of PZT membranes

Treatment	Water permeability/ $\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-1}$	N_2 permeability/ $\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{kPa}^{-1}$	Mass/g	V_R/mV
original	~850	~130	5.72 ± 0.2	0
polarization	0	0	6.1 ± 0.2	44.8
extraction	0	~110	5.72 ± 0.2	34.8
4 min plasma etching	~700	~110	5.72 ± 0.2	34.8

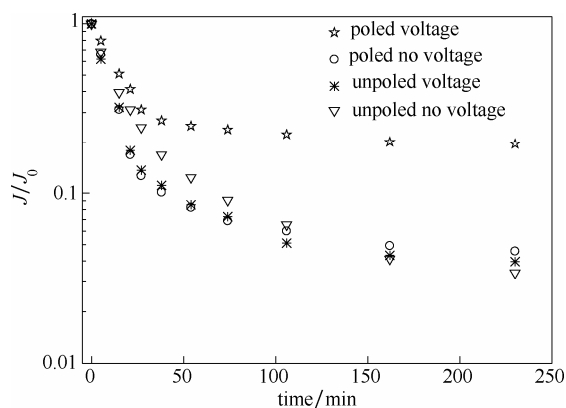


图 7 加交流电前后多孔 PZT 陶瓷膜的标准化水通量
Fig.7 Normalized flux with and without pulsed alternating voltage for porous PZT membranes

表 3 不同条件下 PZT 陶瓷膜对油的截留性能

Table 3 Oil rejection of porous PZT ceramic membranes with different conditions/%

Rejection	Unpoled	Poled
voltage	95.68	95.41
no voltage	95.74	95.84

且外加电场对其截留率没有产生明显影响, 截留率稳定在 95.6% 左右。

3 结 论

(1) 采用干压成型法制备多孔 PZT 陶瓷膜。当煅烧温度为 950℃ 时, 膜具有较好的综合性能, 机械强度为 47.8 MPa, 孔隙率为 34%, 纯水渗透率为 $850 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-1}$ 左右, 孔径分布在 300 nm 左右。

(2) 将多孔 PZT 陶瓷膜浸没在绝缘油中进行高压极化。结果表明, 控制油浴温度为 120℃, 极化电压强度为 $4 \text{ kV} \cdot \text{mm}^{-1}$ 时, 极化所得的 PZT 压电陶瓷膜共振振幅最高, 压电性能最好。

(3) 通过热乙醇清洗及表面等离子刻蚀处理, 可使 PZT 压电陶瓷膜纯水渗透率恢复到 $700 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-1}$ 左右, 仍然具有较强的压电性能。

(4) 通过含油乳化液废水过滤实验发现在共振频率下施加交流电场, 多孔 PZT 压电陶瓷膜的稳定通量为初始值的 20%, 比无压电性能的 PZT 陶瓷膜提高了 400%, 且对体系中油组分的截留率稳定在 95.6% 左右。

(5) 本文制备的多孔 PZT 陶瓷膜证明了 PZT 陶瓷用于制备分离膜的可行性, 以及 PZT 压电膜良

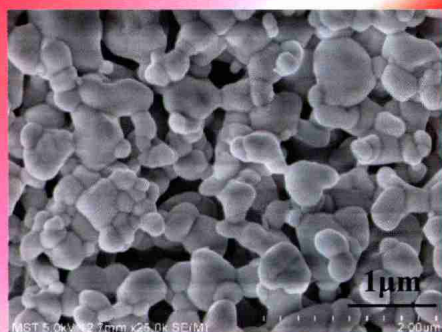
好的抗污染性能, 由于制备的多孔膜为对称结构, 膜层较厚导致渗透性能较低, 因此在后继工作中需要减小膜层厚度, 制备非对称结构的多孔 PZT 压电分离膜。

References

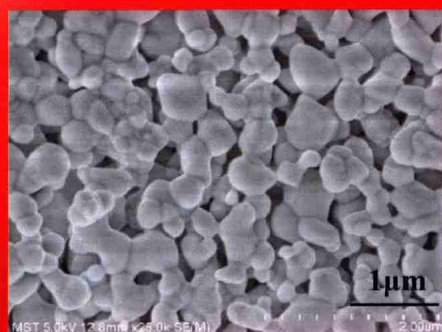
- [1] 范益群, 漆虹, 徐南平. 多孔陶瓷膜制备技术研究进展[J]. 化工学报, 2013, **64**(1): 107-115.
FAN Y Q, QI H, XU N P. Advance in preparation techniques of porous ceramic membranes[J]. CIESC Journal, 2013, **64**(1): 107-115.
- [2] PENDERGAST M, HOEK E. A review of water treatment membrane nanotechnologies[J]. Energy & Environmental Science, 2011, **4**(6): 1946-1971.
- [3] MOHAMMAD A W, TEOW Y H, ANG W L, *et al.* Nanofiltration membranes review: recent advances and future prospects[J]. Desalination, 2015, **356**: 226-254.
- [4] LEE A, ELAM J W, DARLING S B. Membrane materials for water purification: design, development, and application[J]. Environmental Science-Water Research & Technology, 2016, **2**(1): 17-42.
- [5] TIAN J Y, ERNST M, CUI F, *et al.* Correlations of relevant membrane foulants with UF membrane fouling in different waters[J]. Water Research, 2013, **47**(3): 1218-1228.
- [6] LAABS C N, AMY G L, JEKEL M. Understanding the size and character of fouling-causing substances from effluent organic matter (EfOM) in low-pressure membrane filtration[J]. Environmental Science & Technology, 2006, **40**(14): 4495-4499.
- [7] ZHANG R, LIU Y, HE M, *et al.* Antifouling membranes for sustainable water purification: strategies and mechanisms[J]. Chem. Soc. Rev., 2016, **45**(21): 5888-5924.
- [8] WANG Z W, MA J X, TANG C Y, *et al.* Membrane cleaning in membrane bioreactors: a review[J]. Journal of Membrane Science, 2014, **468**: 276-307.
- [9] LIN J T, LEE D J, HUANG C. Membrane fouling mitigation: membrane cleaning[J]. Separation Science and Technology, 2010, **45**(7): 858-872.
- [10] LATT K, KOBAYASHI T. Ultrasound-membrane hybrid processes for enhancement of filtration properties[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2006, **13**(4): 321-328.
- [11] CAI M, ZHAO S, LIANG H. Mechanisms for the enhancement of ultrafiltration and membrane cleaning by different ultrasonic frequencies[J]. Desalination, 2010, **263**(1/2/3): 133-138.
- [12] AHMAD A L, LAH N, ISMAIL S, *et al.* Membrane antifouling methods and alternatives: ultrasound approach[J]. Separation and Purification Reviews, 2012, **41**(4): 318-346.
- [13] CHEN D, WEAVERS L K, WALKER H W. Ultrasonic control of ceramic membrane fouling by particles: effect of ultrasonic factors[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2006, **13**(5): 379-387.
- [14] CHEN D, WEAVERS L K, WALKER H W. Ultrasonic control of ceramic membrane fouling: effect of particle characteristics[J]. Water Research, 2006, **40**(4): 840-850.
- [15] CAI M, WANG S, ZHENG Y, *et al.* Effects of ultrasound on ultrafiltration of radix astragalus extract and cleaning of fouled membrane[J]. Separation and Purification Technology, 2009, **68**(3): 351-356.
- [16] COSTER H G, FARAHANI T D, CHILCOTT T C. Production and

- characterization of piezo-electric membranes[J]. Desalination, 2011, **283**: 52-57.
- [17] DARESTANI M T, COSTER H G, CHILCOTT T C. Piezoelectric membranes for separation processes: operating conditions and filtration performance[J]. Journal of Membrane Science, 2013, **435**: 226-232.
- [18] DARESTANI M T, COSTER H G, CHILCOTT T C, *et al.* Piezoelectric membranes for separation processes: fabrication and piezoelectric properties[J]. Journal of Membrane Science, 2013, **434**: 184-192.
- [19] YANG A, WANG C A, GUO R, *et al.* Porous PZT ceramics with high hydrostatic figure of merit and low acoustic impedance by TBA-based gel-casting process[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2010, **93**(5): 1427-1431.
- [20] RYBYANETS A N. Porous piezoelectric ceramics—a historical overview[J]. Ferroelectrics, 2011, **419**: 90-96.
- [21] WANG T X, PENG Y J, JIANG W, *et al.* High-performance electrically tunable RF phase shifter with the application of PZT and permalloy thin-film patterns[J]. IEEE Transactions on Magnetics, 2015, **51**(11): 604-607.
- [22] ZHANG Y, BAO Y, ZHANG D, *et al.* Porous PZT ceramics with aligned pore channels for energy harvesting applications[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2015, **98**(10): 2980-2983.
- [23] KRINKS J K, QIU M, MERGOS I A, *et al.* Piezoceramic membrane with built-in ultrasonic defouling[J]. Journal of Membrane Science, 2015, **494**: 130-135.
- [24] LIU W, XU J, LÜ R, *et al.* Effects of sintering behavior on piezoelectric properties of porous PZT ceramics[J]. Ceramics International, 2014, **40**(1): 2005-2010.
- [25] LANG S B, RINGGAARD E. Measurements of the thermal, dielectric, piezoelectric, pyroelectric and elastic properties of porous PZT samples[J]. Applied Physics A—Materials Science & Processing, 2012, **107**(3): 631-638.
- [26] ZHANG B, WU J, WU B, *et al.* Effects of sintering temperature and poling conditions on the electrical properties of $\text{Bi}_{0.50}(\text{Na}_{0.70}\text{K}_{0.20}\text{Li}_{0.10})_{0.50}\text{TiO}_3$ piezoelectric ceramics[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2012, **525**(10): 53-57.
- [27] 毛剑波, 易茂祥. PZT 压电陶瓷极化工艺研究[J]. 压电与声光, 2006, **28**(6): 736-737.
- MAO J B, YI M X. Research on the polarization technology of PZT piezoelectric ceramic[J]. Piezoelectric & Acoustooptics, 2006, **28**(6): 736-737.
- [28] LIU L, SHEN F, CHEN X, *et al.* A novel plasma-induced surface hydrophobization strategy for membrane distillation: etching, dipping and grafting[J]. Journal of Membrane Science, 2016, **499**: 544-554.
- [29] YUE M, ZHOU B, JIAO K, *et al.* Switchable hydrophobic/hydrophilic surface of electrospun poly (L-lactide) membranes obtained by CF_4 microwave plasma treatment[J]. Applied Surface Science, 2015, **327**: 93-99.
- [30] GENTLEMAN M M, RUUD J A. Role of hydroxyls in oxide wettability[J]. Langmuir, 2010, **26**(3): 1408-1411.
- [31] ARENAS J P, CROCKER M J. Recent trends in porous sound-absorbing materials[J]. Sound and Vibration, 2010, **44**(7): 12-17.
- [32] LIU D, ZHU J, Qiu M, *et al.* Antifouling performance of poly(lysine methacrylamide)-grafted PVDF microfiltration membrane for solute separation[J]. Separation and Purification Technology, 2016, **171**: 1-10.

毛恒洋等: 多孔PZT压电陶瓷膜的制备及其抗污染性能
(1224~1230页)



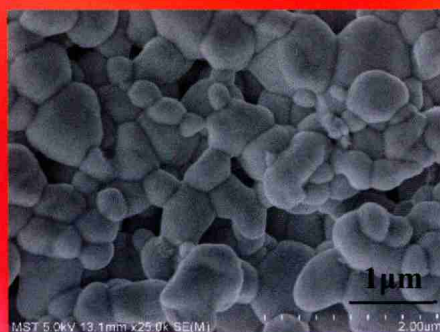
900°C



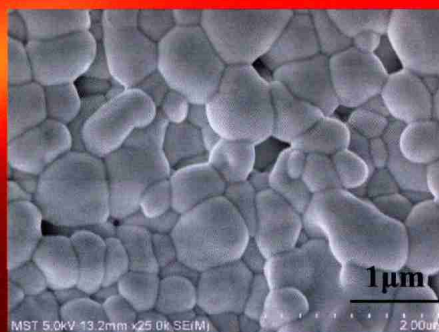
950°C



1000°C



1050°C



1100°C