

TiO₂ 纳滤膜的制备及其离子截留性能

漆虹, 李世大, 江晓骆, 韩静

(南京工业大学膜科学技术研究所, 材料化学工程国家重点实验室, 南京 210009)

摘要: 以钛酸四异丙酯为前驱体, 通过聚合溶胶路线制备出平均尺寸约 1.2 nm 的 TiO₂ 溶胶. 采用浸浆法, 经过一次涂膜, 在平均孔径约为 3nm 的片状 γ -Al₂O₃/ α -Al₂O₃ 支撑体上制备出完整无缺陷的 TiO₂ 纳滤膜. 详细考察了煅烧温度对非担载膜(TiO₂ 粉末)和 TiO₂ 纳滤膜性能的影响. 在 350℃ 的煅烧温度下制备出孔径约为 1.5nm 的 TiO₂ 纳滤膜, 该膜对 PEG 的截留分子量为 890, 纯水渗透通量为 5.3 L/(m²·h)(8×10⁵Pa, 20℃); 并详细考察了该膜对 NaCl、CaCl₂、Na₂SO₄、MgCl₂ 和 Ni(NO₃)₂ 5 种溶液的截留性能. 结果表明, 在 pH=4, 压力 5×10⁵Pa 的条件下, Ti-350 膜对 0.025 mol/L CaCl₂ 和 MgCl₂ 溶液的离子截留率分别达到 96.5% 和 92.8%.

关键词: 陶瓷纳滤膜; TiO₂; 溶胶-凝胶法; 离子截留

中图分类号: TQ028

文献标识码: A

Preparation and Ions Retention Properties of TiO₂ Nanofiltration Membranes

QI Hong, LI Shi-Da, JIANG Xiao-Luo, HAN Jing

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

Abstract: A stable TiO₂ Sol with a mean particle size of 1.2 nm was synthesized with titanium isopropoxide as a precursor through polymeric Sol-Gel route. Disk α -Al₂O₃ supported mesoporous γ -Al₂O₃ membrane with mean pore size of 3 nm was used as support for nanofiltration membranes deposition. Defect-free TiO₂ nanofiltration membranes superimposed on these supports were fabricated *via* dip-coating method followed by drying and calcination. The effect of calcination temperature on properties of unsupported TiO₂ membranes (powders) as well as supported TiO₂ nanofiltration membranes was studied in detail. The MWCO, mean pore size and pure water flux of TiO₂ nanofiltration membrane calcined at 350℃ were 890, 1.5 nm and 5.3 L/(m²·h)(at 8×10⁵Pa, 20℃), respectively. Ions retention properties of Ti-350 nanofiltration membrane towards five solutions like NaCl, CaCl₂, Na₂SO₄, MgCl₂ and Ni(NO₃)₂ were characterized. Under a pH value of 4.0 and transmembrane pressure of 5.0×10⁵Pa, the retention properties of Ti-350 membrane towards CaCl₂ and MgCl₂ solutions reach maximum values of 96.5% and 92.8%, respectively.

Key words: ceramic nanofiltration membranes; titania; Sol-Gel method; ions retention

纳滤过程作为一种压力驱动的膜分离技术, 具有过程简单、无化学变化和相变、无需加热和对环境友好等优点, 广泛应用于水处理、染料、食品、医药和化工工业中的各种分离、精制和浓缩过程^[1]. 纳滤过程的膜材料主要分为有机纳滤膜和无机纳滤膜两种. 其中有机纳滤膜(如聚砜、醋酸纤维素、聚酰胺等)已工业化并在过程工业和水处理等领域得

到了广泛应用^[2]. 然而, 有机膜所固有的材料稳定性差的缺点限制了其更广泛的应用. 近十多年来, 具有良好的热、化学和溶剂稳定性, 孔径<2nm 的陶瓷纳滤膜成为多孔膜领域的研究热点之一^[3]. 就其材料来说, 目前主要有 Al₂O₃、ZrO₂、TiO₂ 以及它们之间的复合膜^[4-11], 制备过程通常是以相应的醇盐为前驱体, 采用溶胶-凝胶法, 通过聚合溶胶路线

收稿日期: 2010-05-13; 收到修改稿日期: 2010-08-04

基金项目: 国家自然科学基金青年基金(20906047); 化学工程联合国家重点实验室开放基金(SKL-ChE-09A01)

National Natural Science Foundation of China (20906047); Foundation of State Key Laboratory of Chemical Engineering (SKL-ChE-09A01)

作者简介: 漆虹(1974-), 男, 博士, 副研究员. E-mail: hqinjut@yahoo.com.cn

制备,膜的截留分子量通常在 200~1000 g/mol. 其中 TiO₂ 由于具有更好的化学稳定性,是目前研究最多的一种陶瓷纳滤膜. 然而,目前 TiO₂ 纳滤膜的研究仍然存在以下两方面问题: 1) 稳定的 TiO₂ 聚合溶胶和 TiO₂ 纳滤膜的制备过程复杂、制备条件苛刻、难度很大^[4, 12-14]; 2) 稳定的 TiO₂ 聚合溶胶和 TiO₂ 纳滤膜制备过程的详细参数报道不多^[6-7, 9]. 因此,本工作以 TiO₂ 纳滤膜的制备为目标,以钛酸四异丙酯为前驱体开展 TiO₂ 聚合溶胶、TiO₂ 纳滤膜的制备和表征,为后续 TiO₂ 纳滤膜的规模化制备奠定基础.

1 实验部分

1.1 TiO₂ 聚合溶胶、TiO₂ 粉末及片状 TiO₂ 纳滤膜的制备

采用课题组前期制备的片状 α-Al₂O₃ 支撑体 (φ42mm × 2.5mm) 承载的平均孔径约为 3nm 的 γ-Al₂O₃ 膜^[15] 作为制备 TiO₂ 纳滤膜的载体. 以钛酸四异丙酯为前驱体,以 HNO₃ 为催化剂,控制 H₂O 与钛酸四异丙酯的摩尔比 < 4, 在强烈搅拌和低于 90℃ 的温度下,经过水解和聚合反应后得到 TiO₂ 溶胶. 将溶胶置于通风橱中,在室温环境自然干燥后得到 TiO₂ 粉末(样品表示为 Ti-25); 而将经过 350、400、450 和 500℃ 煅烧(升温速率 < 2℃/min) 后得到的样品分别表示为 Ti-350、Ti-400、Ti-450 和 Ti-500 粉. 采用片状膜涂膜仪,通过浸浆法,将 TiO₂ 溶胶在上述 γ-Al₂O₃ 膜表面涂覆一次后,在温度低于 80℃,湿度大于 30% 的条件下干燥 2 h,最后经过 350、400、450 和 500℃ 煅烧(升温速率 < 2℃/min) 后得到的 TiO₂ 膜分别表示为 Ti-350、Ti-400、Ti-450 和 Ti-500 膜.

1.2 TiO₂ 聚合溶胶、TiO₂ 粉末及片状 TiO₂ 纳滤膜的表征

TiO₂ 聚合溶胶的粒径分布依据动态光散射法,采用激光粒度分析仪(Zetatract 型,美国 Microtrac 公司)测定. 采用热重/差热分析仪(TG/DSC, STA449C, Netzsch Instrument Co., Ltd. Germany),在氧气气氛下,以 10℃/min 的速率升温到 800℃,考察粉体在升温过程中的变化. 采用 N₂ 吸附脱附法(Belsorp II-mini, BEL Japan Inc.)测定 TiO₂ 粉末的比表面积和孔结构,并用 BJH(Barrett-Joyner-Halenda)模型计算孔径分布. 经过不同温度煅烧后的 TiO₂ 粉末的晶型采用 X 射线衍射仪(X-ray Diffractometer, ARL X'TRA, Thermo Electron Corporation, USA)表征. 采用片状陶瓷膜终端过滤装置^[16]测定 TiO₂ 纳滤膜的纯水通量和对 PEG 的截留性能,以截留分子量来判断

TiO₂ 纳滤膜的完整性. 截留性能测定方法如下: 采用分子量分别为 200、600、1500、4000 和 10000 的聚乙二醇(PEG, Alfa Aesar 公司)配制成浓度为 3 g/L 的溶液,控制原料液侧压力为 7.6 × 10⁵ Pa, 温度 (18 ± 3)℃, 在 200 r/min 的搅拌转速下进行过滤,待过滤过程稳定 1 h 后,取一定量的原料液和渗透液,采用凝胶渗透色谱(Gel Permeation Chromatography, GPC, 美国 Waters 公司)分析膜的截留性能. TiO₂ 纳滤膜对单组分溶液的离子截留性能采用如下方法表征: 将 NaCl、CaCl₂、Na₂SO₄、MgCl₂·6H₂O 和 Ni(NO₃)₂·6H₂O 分别配制成浓度为 0.005~0.1 mol/L 的溶液,采用 HNO₃ 和 NH₃·H₂O 调节溶液的 pH 值(采用上海雷磁仪器厂 pHS-3C 型 pH 计测定). 控制原料液侧压力为 (4~8) × 10⁵ Pa, 温度 (16 ± 3)℃, 在 200 r/min 的搅拌转速下进行过滤,待过滤过程稳定 1 h 后,采用电导率仪(DDS-307 型,上海雷磁仪器厂)分别测定原料液和渗透液中的离子浓度,根据式(1)计算 TiO₂ 膜对上述 5 种溶液的截留率.

$$R_i(\%) = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100 \quad (1)$$

式(1)中, R_i—膜的截留率, C_p—渗透液中离子浓度, C_f—原料液中离子浓度.

2 结果与讨论

2.1 TiO₂ 聚合溶胶的性能

图 1 是采用钛酸四异丙酯为前驱体,通过聚合溶胶路线制备的 TiO₂ 溶胶的粒径分布以及溶胶的稳定性能. 从图 1 中可以看出,实验合成的 TiO₂ 溶胶的粒径分布在 1~3 nm 之间,平均粒径约为 1.2 nm. 溶胶的稳定性对后续纳滤膜的制备至关重要,将合成的 TiO₂ 溶胶置于 5℃ 的环境中,通过测定不同放

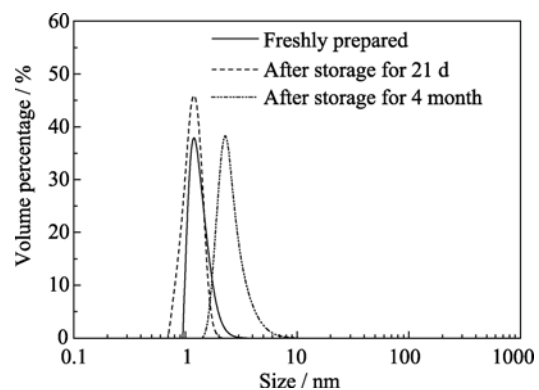


图 1 TiO₂ 聚合溶胶的尺寸分布和稳定性
Fig. 1 Size distributions and stability of TiO₂ polymeric Sol prepared by using titanium isopropoxide as a precursor

置时间后溶胶粒径分布的变化来考察溶胶的稳定性能. 由图1可见, 溶胶放置21d后, 其粒径分布基本不变(平均粒径仍在1.2 nm左右); 放置4个月后, 溶胶粒径略有增大(平均粒径约2.3nm), 说明本实验制备的TiO₂聚合溶胶具有较高的稳定性能.

2.2 TiO₂粉末的TG/DSC分析

图2是TiO₂粉末的TG/DSC曲线, 由图2可见, TiO₂粉末在80℃附近有一个小吸热峰, 并伴有较大的重量损失, 这对应于粉末中自由水的脱除. 在210℃附近存在一吸热峰, 并伴有一定的重量损失, 这可能是由于TiO₂粉末进一步失去结合水和醇羟基所引起的. 根据文献[17]报道, 锐钛矿型TiO₂向金红石型TiO₂的转变温度在400~1200℃, 由于这一转变是放热过程, 因此, 图2中420℃附近的吸热峰不是由锐钛矿型TiO₂向金红石型的转变导致的. Sekulic^[13]和 Agoudjil 等^[14]认为: 在120~425℃较宽的温度范围内都有可能发生有机物的重量损失, 而有机物的分解是吸热反应. 因此, 420℃附近的吸热峰可能是溶胶中有机物的分解造成的.

2.3 不同煅烧温度得到的TiO₂粉末的晶型及孔结构

图3是经过不同温度处理后得到的TiO₂粉末的XRD图谱. 由图3可见, 在室温(25℃)条件下, 粉体呈无定型态. 当煅烧温度为350℃时, 粉体转变为锐钛矿型, 但是结晶度不高, 可能是粉体中仍然存在无定型TiO₂的缘故. 随煅烧温度从400℃升高至500℃, 锐钛矿型TiO₂衍射峰强度逐渐增大, 粉体的结晶度增高. 值得注意的是, 在350~500℃的煅烧温度范围内, 并未出现金红石型TiO₂特征峰.

图4是在室温(25℃)以及分别经过350、400、450和500℃煅烧后TiO₂粉末的N₂吸附脱附等温线.

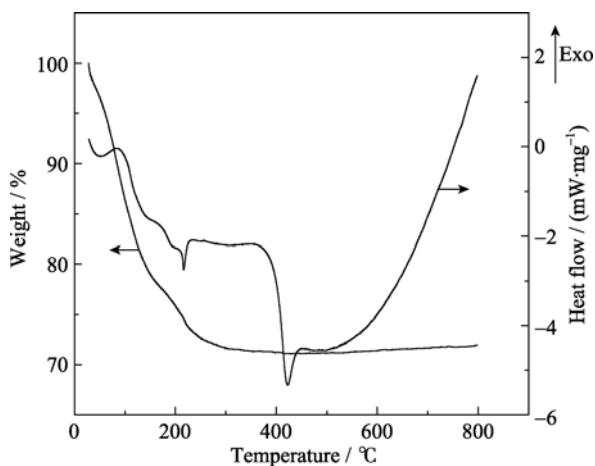


图2 TiO₂粉末的TG/DSC曲线

Fig. 2 TG/DSC curves of the unsupported TiO₂ membrane (TiO₂ powders) carried out under oxygen atmosphere

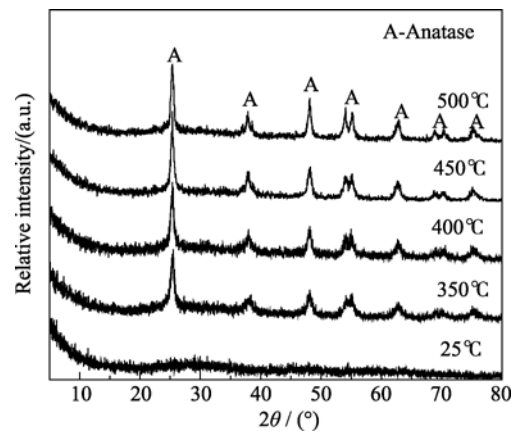


图3 不同温度处理后TiO₂粉末的XRD图谱

Fig. 3 XRD patterns of TiO₂ powders heat-treated at various temperatures

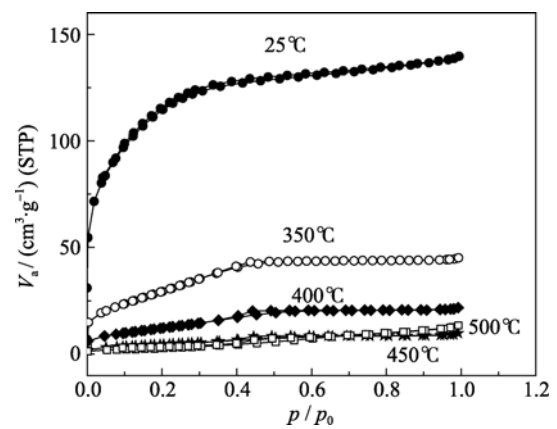


图4 不同温度处理后TiO₂粉末的N₂吸附脱附等温线

Fig. 4 Nitrogen adsorption/desorption isothermal curves of TiO₂ powders heat-treated at various temperatures

表1和图5分别是相应粉体的孔结构性能. 由图4可见, 经过室温干燥后的TiO₂粉末具有典型的I型吸附脱附等温线特征^[18], 证明粉末具有微孔结构. 随煅烧温度的升高, 粉体的吸附脱附等温线都仍然表现出可逆性; 且随相对压力(p/p_0)的增大并逐渐趋近于1, 粉体对N₂的吸附量趋于一恒定值. 表明经过350~500℃煅烧后的粉体仍然具有I型等温线特征, 粉体依然保持有微孔结构; 只是随煅烧温度的升高, 粉体对N₂的吸附量急剧降低. 这个结果也可以从表1中的数据中得到证实: 随煅烧温度的升高, TiO₂粉末的比表面和孔容急剧降低, 孔径逐渐增大, 平均孔径从2.19 nm(25℃)增大到7.58 nm(500℃), 粉体的比表面积从393.3 m²/g(25℃)减小到10.9 m²/g(500℃).

2.4 TiO₂纳滤膜对离子的截留性能

图6是不同温度煅烧的TiO₂膜对PEG的截留性能. 由图6可见, 经过350和400℃煅烧后的TiO₂膜对PEG的截留分子量分别是890和1280, 表

表 1 不同煅烧温度下得到的 TiO₂ 粉末的孔结构表征
Table 1 Properties of TiO₂ powders calcined at various temperatures

Calcination temperature /°C	BET surface area /(m ² ·g ⁻¹)	Average pore diameter /nm	Total pore volume /(cm ³ ·g ⁻¹)
25	393.3	2.19	0.21600
350	108.9	2.56	0.06960
400	45.7	2.93	0.03356
450	16.9	3.53	0.01490
500	10.9	7.58	0.02060

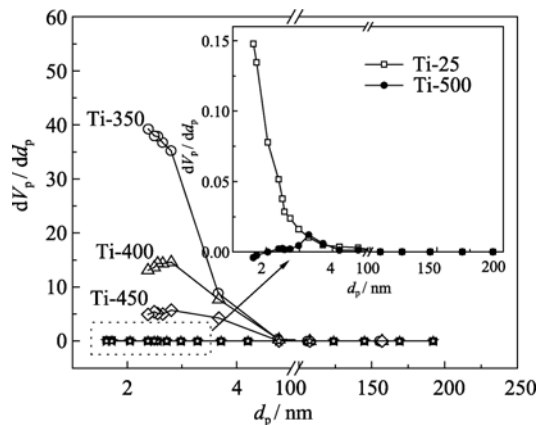


图 5 不同温度下煅烧的 TiO₂ 粉末的孔径分布
Fig. 5 Pore size distributions of TiO₂ powders calcined at various temperatures

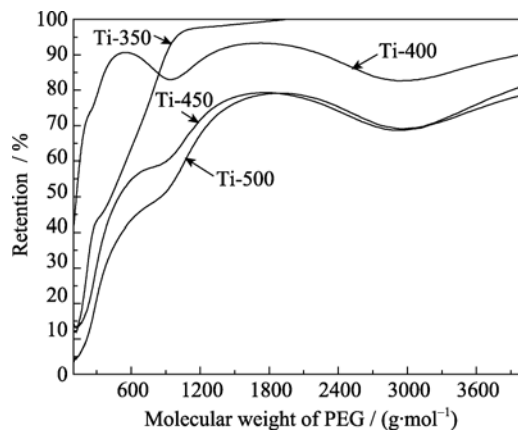


图 6 不同温度煅烧的 TiO₂ 纳滤膜对 PEG 的截留性能
Fig. 6 PEG retention property of TiO₂ nanofiltration membranes calcined at various temperatures

明本实验制备的 TiO₂ 中孔膜是完整、无缺陷的. 根据 PEG 尺寸与分子量大小之间的关系式^[4]:

$$R(\text{Å})=0.262 \times (M_w)^{0.5}-0.3 \quad (2)$$

式(2)中: R 为 PEG 的分子半径; M_w 为膜对 PEG 截留率为 90% 时对应的 PEG 的分子量(g/mol). 可以计算出对应的膜孔径分别是 1.5 和 1.8 nm, 说明随煅烧温度的升高, 膜孔径略有增大. 值得注意的是, 经过 450 和 500°C 煅烧后的 Ti-450 和 Ti-500 膜对分

子量为 10000 的 PEG 的截留率均达不到 90%, 说明 Ti-450 和 Ti-500 膜对 PEG 的截留分子量均大于 10000(即膜孔径均大于 5 nm). 该结果与表 1 中非担载 TiO₂ 膜(TiO₂ 粉末)的孔径计算结果基本一致. 图 7 是不同温度煅烧的 TiO₂ 膜的纯水渗透通量. 由图 7 可见, 不同煅烧温度得到的 TiO₂ 膜的纯水渗透通量与压力均呈线性关系, 且随煅烧温度的升高, 膜的纯水通量增大, 在 8×10^5 Pa 下, 从 $5.3 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ (350°C) 增大到 $23.6 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ (450°C).

图 8 是压力为 8×10^5 Pa 时, Ti-350 膜对浓度为 0.005~0.1 mol/L 的 NaCl、CaCl₂、Na₂SO₄、MgCl₂ 和 Ni(NO₃)₂ 溶液的截留性能. 由图 8 可见, 膜对 CaCl₂、Na₂SO₄、MgCl₂ 和 Ni(NO₃)₂ 溶液的截留性能都存在随浓度增大而减小的现象. 这与 van Gestel 等^[7]、Tsuru 等^[9]和汪伟宁等^[19]的研究结果一致. 这是因为溶液中与膜载相同电荷的离子(称为同离子)相互排斥不能透过膜, 而与膜载相反电荷的离子(称为反离子)则能透过膜, 由此在膜与主体溶液之间形成浓度差(渗透压差), 为了弥补该渗透压差, 在膜

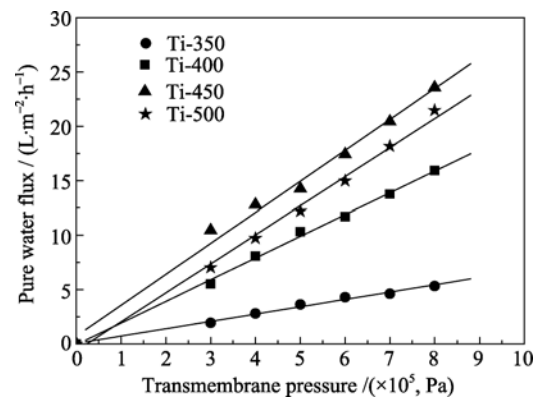


图 7 不同煅烧温度得到的 TiO₂ 纳滤膜的纯水渗透通量
Fig. 7 Pure water flux of TiO₂ nanofiltration membranes calcined at various temperatures

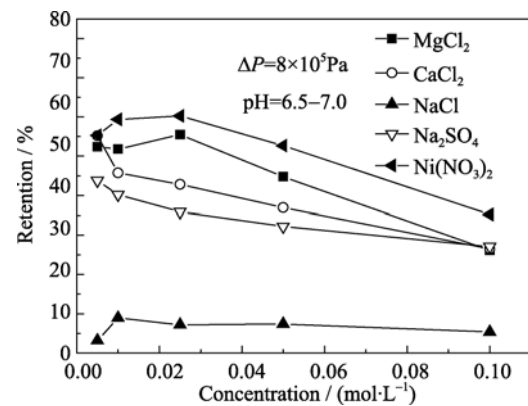


图 8 Ti-350 膜对 5 种不同浓度溶液的离子截留性能
Fig. 8 Ions retention properties of Ti-350 membrane towards five solutions with various concentrations

与主体溶液之间就形成了 Donnan 电势. 随着溶液浓度的增加, 溶液中与膜带相反电荷的离子浓度也在增大, 使膜的荷电效应减弱, 降低了膜与离子间的 Donnan 排斥力, 从而表现出膜对离子的截留率降低^[20-21]. 值得注意的是, Ti-350 膜对于浓度为 0.005~0.1 mol/L 的 NaCl 溶液的截留率变化不大, 而且都很低 (5%~10%左右). 从图 8 还可以看出, Ti-350 膜对二价离子(Ni²⁺、Mg²⁺、Ca²⁺)和 Na₂SO₄ 溶液具有较高的截留率, 而对一价 Na⁺(NaCl 溶液)的截留率很低. 这是因为二价离子与一价离子相比, 溶液中的正电荷密度大, 电荷强度高, Ti-350 膜与主体溶液中离子的 Donnan 排斥力强; 又因为此时 TiO₂ 膜表面荷正电 (TiO₂ 膜的等电点为 pH=6~8^[9], 溶液 pH 值小于 6~8 时, TiO₂ 膜荷正电), 所以膜对二价阳离子的排斥力要强于一价阳离子的排斥作用, 因而膜对二价离子(Ni²⁺、Mg²⁺、Ca²⁺)的截留率远远高于一价离子(Na⁺)的截留率. 文献[20]也得到了类似的结果.

图 9 是 Ti-350 膜对不同浓度溶液的截留性能随压力的变化关系. 由图 9 可见, 在(4~8)×10⁵Pa 的压力范围内, 膜对 5 种溶液的离子截留率均随压力的升高而增大, 并趋于一定值(除 0.005 mol/L Na₂SO₄ 溶液). 这是因为盐溶液透过纳滤膜时存在 3 种过程^[21]: 压力梯度下的对流过程、浓度梯度下的扩散过程和电位梯度下的电迁移过程. 在低压下, 扩散过程的贡献最大, 因此, Ti-350 膜在低压下对离子的截留性能较低; 但是, 由于扩散过程随着压力的升高而增大, 从而导致在低压下 Ti-350 膜对离子的截留率随压力的升高而增大. 在高压下, 扩散过程不再起主要作用, 此时, 对流过程和电迁移过程对纳滤膜的分离起主导作用, 由于压力对这两种过程的影响不大, 因而导致在高压下, Ti-350 膜对离子的截留率随压力变化不大^[20]. 文献[7, 9]也报道了相似的变化规律.

图 10 是压力为 5×10⁵Pa 时, Ti-350 膜对浓度均为 0.025 mol/L 的 4 种溶液的离子截留性能随溶液 pH 值的变化. 由图 10 可见, 对于 MgCl₂、CaCl₂ 和 NaCl 溶液来说, 在 pH 值 6~8 时, Ti-350 膜对这 3 种溶液的截留率最低; 而当溶液的 pH 值分别低于或高于 6~8 时, 膜的截留性能逐渐增大. 这是由于在 MgCl₂、CaCl₂ 和 NaCl 溶液中, TiO₂ 膜的等电点在 pH 值 6~8^[9]. 在等电点附近, TiO₂ 膜不荷电, 因此膜对离子的截留主要是依赖筛分效应. 由于 Ti-350 膜的孔径为 1.5nm, 远远大于 Mg²⁺、Ca²⁺ 和 Na⁺ 的水合离子半径, 因此, 在此 pH 值范围内, 膜的离子截留

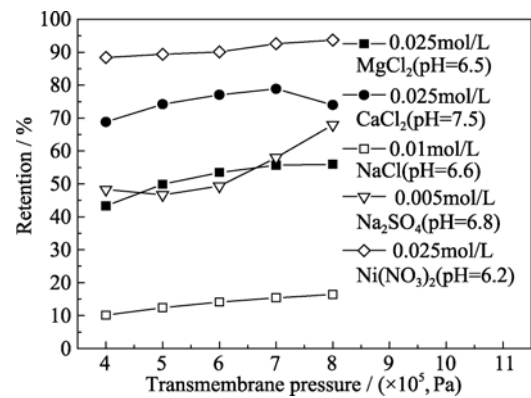


图 9 压力对 Ti-350 膜离子截留性能的影响

Fig. 9 Effect of transmembrane pressure on ions retention properties of Ti-350 membrane

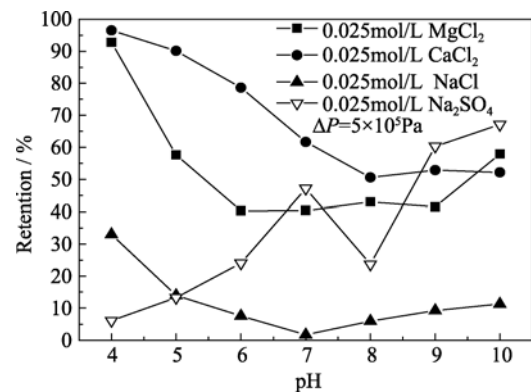


图 10 不同 pH 值条件下 Ti-350 膜对 4 种浓度为 0.025 mol/L 溶液的离子截留性能

Fig. 10 Ions retention properties of Ti-350 membrane towards four solutions (0.025 mol/L) under various pH values

性能最低. 当溶液的 pH 值分别低于或高于 6~8 这个范围时, 膜的荷电性能逐渐增大^[20], 由于 Donnan 排斥效应的增大, 导致 Ti-350 膜对离子的截留率逐渐增大. 在压力和 pH 值相同的条件下, Ti-350 膜(孔径为 1.5nm)对 0.025 mol/L MgCl₂ 溶液的最高离子截留率(92.8%)比文献[9]中 TiO₂ 纳滤膜(孔径为 1.2nm)对 0.03 mol/L MgCl₂ 溶液的最高截留率(86%)要高.

3 结论

以 TiO₂ 陶瓷纳滤膜的制备为目标, 以钛酸四异丙酯为前驱体, 通过聚合溶胶路线制备出稳定的 TiO₂ 溶胶, 采用浸浆法, 经过 1 次涂膜, 在平均孔径约为 3nm 的片状 γ-Al₂O₃/α-Al₂O₃ 支撑体上制备出完整无缺陷的 TiO₂ 纳滤膜. 通过研究得到以下结论.

1) TiO₂ 聚合溶胶的粒径分布在 1~3 nm, 平均粒径为 1.2 nm, 且溶胶稳定时间达到 21d;

2) 煅烧温度对 TiO₂ 纳滤膜的性能影响很大. 随煅烧温度的升高, TiO₂ 纳滤膜的孔径、纯水渗透

通量和对 PEG 的截留分子量均增大;

3) 350 °C 煅烧的 TiO₂ 纳滤膜的孔径为 1.5nm, 纯水渗透通量为 5.3 L/(m²·h) (8×10⁵Pa, 20 °C), 对 PEG 的截留分子量为 890. 该膜对 NaCl、CaCl₂、Na₂SO₄、MgCl₂ 和 Ni(NO₃)₂ 5 种溶液均表现出离子截留性能, 且溶液浓度、压力和 pH 值对膜的截留性能有显著影响. 当 pH=4.0, 压力为 5×10⁵Pa 时, Ti-350 膜对 CaCl₂ 和 MgCl₂ 溶液的离子截留率最高, 分别达到 96.5 % 和 92.8 %.

参考文献:

- [1] Mallada R, Menéndez M. Inorganic Membranes Synthesis, Characterization and Application. Amsterdam: Elsevier Press, 2008: 177–215.
- [2] Vandezande P, Gevers L E M, Vankelecom I F J. Solvent resistant nanofiltration: separating on a molecular level. *Chem. Soc. Rev.*, 2008, **37(2)**: 365–405.
- [3] Koros B. The Journal of Membrane Science celebrates its 30th year and looks to the future. *J. Membr. Sci.*, 2006, **278(1/2)**: 1–2.
- [4] Puhlfürß P, Voigt A, Weber R, *et al.* Microporous TiO₂ membranes with a cut off <500Da. *J. Membr. Sci.*, 2000, **174(1)**: 123–133.
- [5] van Gestel T, Kruidhof H, Blank D H A, *et al.* ZrO₂ and TiO₂ membranes for nanofiltration and pervaporation Part1. Preparation and characteration of a corrosion-resistant ZrO₂ nanofiltration membrane with a MWCO<300. *J. Membr. Sci.*, 2006, **284(1/2)**: 128–136.
- [6] van Gestel T, Vandecasteele C, Buekenhoudt A, *et al.* Alumina and titania multilayer membranes for nanofiltration: preparation, characterization and chemical stability. *J. Membr. Sci.*, 2002, **207(1)**: 73–89.
- [7] van Gestel T, Vandecasteele C, Buekenhoudt A, *et al.* Salt retention in nanofiltration with multilayer ceramic TiO₂ membranes. *J. Membr. Sci.*, 2002, **209(2)**: 379–389.
- [8] Sekulic J, ten Elshof J E, Blank D H A. A microporous titania membrane for nanofiltration and pervaporation. *Adv. Mater.*, 2004, **16(17)**: 1546–1550.
- [9] Tsuru T, Hironaka D, Yoshioka T, *et al.* Titania membranes for liquid phase separation: effect of surface charge on flux. *Sep. Purif. Technol.*, 2001, **25(1/2/3)**: 307–314.
- [10] Tsuru T, Takezoe H, Asaeda M. Ion separation by porous silica-zirconia nanofiltration membranes. *AIChE J.*, 1998, **44(3)**: 765–768.
- [11] Saffaj N, Persin M, Younssi S A. *et al.* Removal of salts and dyes by low ZnAl₂O₄-TiO₂ ultrafiltration membrane deposited on support made from raw clay. *Sep. Purif. Technol.*, 2005, **47(1/2)**: 36–42.
- [12] Sekulic J, ten Elshof J E, Blank D H A. Synthesis and characterization of microporous titania membranes. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2004, **31(1/2/3)**: 201–204.
- [13] Sekulic J. Mesoporous and Microporous Titania Membranes. PhD Thesis, The Netherlands (Enschede): University of Twente, 2004: 69–74.
- [14] Agoudjil N, Benkacem T. Synthesis of porous titanium dioxide membranes. *Desalination*, 2007, **206(1/2/3)**: 531–537.
- [15] 漆虹, 邢卫红, 范益群. γ-Al₂O₃ 中孔陶瓷膜的制备及表征. *化工学报*, 2009, **60(10)**: 2628–2632.
- [16] 漆虹, 江晓骆, 韩静, 等. ZrO₂ 中孔膜的制备及其耐腐蚀性能. *过程工程学报*, 2009, **9(6)**: 1216–1221.
- [17] Kumar K P N. Nanostructured Ceramic Membranes. The Netherlands (Enschede): University of Twente, 1993: 62.
- [18] Sing K S W, Everett D H, Haul R A W, *et al.* Reporting physisorption data for gas/solid systems—with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure Appl. Chem.*, 1985, **57(4)**: 603–619.
- [19] 汪伟宁, 王大新, 王晓琳, 等. 无机盐水溶液体系的纳滤膜分离实验研究. *高校化学工程学报*, 2002, **16(3)**: 257–262.
- [20] Schaepe J, Vandecasteele C, Peeters B, *et al.* Characteristics and retention properties of a mesoporous γ-Al₂O₃ membrane for nanofiltration. *J. Membr. Sci.*, 1999, **163(2)**: 229–237.
- [21] Peeters J M M, Mulder M H V, Strathmann H. Streaming potential measurements as a characterization method for nanofiltration membranes. *Colloids Surf. A: Physico. Eng. Asp.*, 1999, **150(1/2/3)**: 247–259.