

## TiO<sub>2</sub> 中孔膜的制备及对 Ni<sup>2+</sup> 的截留性能

漆 虹, 韩 静, 柳永新, 范益群, 邢卫红

(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:** 以钛酸四异丙酯为前驱体, 通过颗粒溶胶路线制备出平均粒径为 41 nm 的 TiO<sub>2</sub> 溶胶, 并以此溶胶制备出稳定的制膜液。采用浸浆法, 经过一次涂膜和在 400~600 °C 烧成, 在平均孔径约为 70 nm 的片状  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 支撑体上制备出完整无缺陷的截留分子量小于 10 000 的 TiO<sub>2</sub> 中孔膜。考察了烧成温度对非负载 TiO<sub>2</sub> 粉末和 TiO<sub>2</sub> 中孔膜性能的影响。结果表明: 在 400 °C 烧成 3 h 可制备出孔径为 4.7 nm 的 TiO<sub>2</sub> 中孔膜, 其对 PEG 的截留分子量为 8 150, 在 0.8 MPa, 20 °C 下, 纯水渗透通量为 30 L/(m<sup>2</sup>·h), 对 pH=3 的 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液的截留率达到 95.14%。

**关键词:** 中孔陶瓷膜; 二氧化钛; 溶胶-凝胶法; 截留分子量

**中图分类号:** TQ174; TQ050.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 0454-5648(2010)05-0793-06

### PREPARATION AND Ni<sup>2+</sup> RETENTION PROPERTY OF MESOPOROUS TiO<sub>2</sub> MEMBRANE

QI Hong, HAN Jing, LIU Yongxin, FAN Yiqun, XING Weihong

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

**Abstract:** A stable TiO<sub>2</sub> sol with a mean particle size of 41 nm was successfully synthesized with titanium isopropoxide as precursor by a colloidal sol-gel route. Defect-free mesoporous TiO<sub>2</sub> membranes with a relative molecular mass cut-off (MWCO) <10 000 were prepared on the  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> disk with the mean pore size of 70 nm at a suitable sol viscosity via dip-coating for one time and subsequently calcined in the temperature range of 400~600 °C, and then characterized. The effect of the calcination temperature on the properties of unsupported TiO<sub>2</sub> powders as well as the supported TiO<sub>2</sub> membranes was investigated. The results show that TiO<sub>2</sub> membrane with an average pore size of 4.7 nm and a MWCO of 8 150 can be obtained after calcined at 400 °C for 3 h. The filtering flux of pure water of this membrane is 30 L/(m<sup>2</sup>·h) at 0.8 MPa and 20 °C. The retention ratio of membrane for Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> solution reaches a maximum value of 95.14% under a pH value of 3.

**Key words:** mesoporous ceramic membranes; titanium dioxide; sol-gel method; molecular mass cut-off

电镀废水中通常含有铬、铜、镍、镉、锌等重金属离子, 对环境和人类的危害极大。目前常用的处理方法主要有两种:<sup>[1]</sup> 一是化学沉淀法, 即将可溶解的重金属离子转变为不溶的金属化合物, 从而将其去除。常用的有氢氧化物沉淀法、硫化物沉淀法、离子交换法等。这种处理方法的弊端是处理过程中需添加化学试剂, 重金属不能回用, 同时产生的重金属污泥对环境的危害依然存在。另一种方法是在不改变重金属化学形态的条件下进行浓缩分离, 如反渗透法、纳滤法、电渗析法等。其中, 纳

滤膜(主要是有机纳滤膜)法作为一种先进的深度处理技术, 由于可以实现重金属回收和电镀废水回用, 近年来在电镀废水处理领域受到了广泛的重视。<sup>[2-5]</sup> 与有机纳滤膜相比, 陶瓷纳滤膜(孔径<2 nm, 截留分子量为 200~1 000 g/mol)由于具有优异的热、化学和溶剂稳定性, 近年来得到了快速发展。<sup>[6-8]</sup> 与此同时, 陶瓷纳滤膜(如:  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,<sup>[9-10]</sup> SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>,<sup>[11]</sup> TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>ZnO<sub>4</sub><sup>[12-13]</sup>)对 Ni<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Cd<sup>2+</sup> 和 Pb<sup>2+</sup> 等重金属离子的截留性能研究也得到了广泛关注。虽然孔径<2 nm 的陶瓷纳滤膜是目前无机膜领域的研究

收稿日期: 2009-10-02。 修改稿收到日期: 2009-11-27。

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(2009CB623400); 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课题资助项目(SKL-ChE-09A01); 南京市留学回国人员基金资助项目。

第一作者: 漆 虹(1974—), 男, 博士, 副研究员。

Received date: 2009-10-02. Approved date: 2009-11-27.

First author: QI Hong (1974-), male, Ph.D., associate professor.

E-mail: hqinjut@yahoo.com.cn

热点之一,但是由于孔径在 2~10 nm 的中孔陶瓷膜表面具有荷电性,其对高价离子仍旧具有较好的截留效果,<sup>[14]</sup>因此是一类重要的陶瓷膜材料。与报道较多的 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{SiO}_2$ 膜相比, $\text{TiO}_2$ 所具有的优异的稳定性使其成为陶瓷滤膜最重要的材料之一。虽然文献[15-16]中已有孔径在 2~10 nm 的 $\text{TiO}_2$ 陶瓷膜制备的研究报道,但是由于中孔 $\text{TiO}_2$ 膜在烧成过程中存在的晶型转变问题,<sup>[17]</sup>以及制备过程影响因素的复杂性(如支撑体结构、<sup>[18]</sup>稳定 Ti 溶胶的制备、涂膜液的制备、干燥<sup>[19]</sup>和烧成条件的选择等),使得孔径<10 nm 且完整无缺陷的 $\text{TiO}_2$ 膜的制备仍然具有挑战性。针对这一现状,实验以钛酸四异丙酯为前驱体,在酸催化条件下通过颗粒溶胶路线制备出稳定的 $\text{TiO}_2$ 溶胶和制膜液,采用浸浆法(dip-coating)通过一次涂膜,在平均孔径约为 70 nm 的氧化铝支撑体表面制备出中孔 $\text{TiO}_2$ 陶瓷膜。考察了烧成温度对 $\text{TiO}_2$ 中孔膜性能的影响,并研究了中孔 $\text{TiO}_2$ 膜对聚乙二醇(polyethylene glycol, PEG)和 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 的截留性能,为 $\text{TiO}_2$ 中孔膜应用于电镀废水的处理奠定基础。

## 1 实 验

### 1.1 非担载 $\text{TiO}_2$ 粉末及片状 $\text{TiO}_2$ 中孔膜的制备

采用悬浮液真空抽吸法<sup>[20]</sup>制备出片状 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 支撑体(直径 42 mm,厚度 2.5 mm),其孔隙率约为 30%,平均孔径约为 70 nm。以钛酸四异丙酯为前驱体,在酸催化条件下通过颗粒溶胶路线制备出稳定的 $\text{TiO}_2$ 溶胶。<sup>[21]</sup>部分溶胶经过干燥后得到非担载 $\text{TiO}_2$ 粉末;其余溶胶加入一定量的聚乙烯醇(polyvinyl alcohol, PVA)后得到制膜液,然后采用浸浆法在上述片状支撑体表面涂膜一次。湿膜经过干燥后,分别在 400, 450 °C 和 500 °C 的温度下烧成 3 h,得到直径 42 mm,厚度 2.5 mm 的片状担载 $\text{TiO}_2$ 膜,样品分别标记为 Ti-400, Ti-450 和 Ti-500。

### 1.2 非担载 $\text{TiO}_2$ 粉末及片状 $\text{TiO}_2$ 中孔膜的表征

采用德国 Netzsch Instrument Co., Ltd. 产 STA449C 型热重-差热分析(thermogravimetric-differential thermal analysis, TG-DTA)仪,在氧气气氛下,以 10 °C/min 的速率升温到 800 °C,考察粉体在升温过程中的变化。根据 $\text{N}_2$ 吸附-脱附法原理,采用 BEL Japan Inc. 产 Belsorp II-mini 型比表面积和孔径测定仪表征非担载 $\text{TiO}_2$ 粉末的比表面积和孔结构性能。采用美国 Thermo Electron Corporation 产 ARL X'TRA 型 X 射线衍射仪(X-ray diffractometer,

XRD)分析不同烧成温度下制备的非担载 $\text{TiO}_2$ 粉末的晶型。采用片状陶瓷膜终端过滤装置测定不同烧成温度下制备的 $\text{TiO}_2$ 中孔膜的纯水渗透通量和对 PEG 的截留分子量,以截留分子量的数据来判断 $\text{TiO}_2$ 中孔膜的完整性。截留分子量的测定方法如下:采用相对分子量分别为 4 000, 10 000, 20 000 和 100 000 的 PEG (Alfa Aesar 公司产)配制成浓度为 3 g/L 的溶液,控制原料液侧压力为 0.76 MPa,温度(18±1) °C,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 公司产)分析膜的截留性能。将 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 配制成浓度为 1 mmol/L 的溶液,用 $\text{HNO}_3$ 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 调节溶液的 pH 值,采用上海雷磁仪器厂产 PHS-3C 型 pH 计测定溶液的 pH 值。控制原料液侧压力为 0.5 MPa,温度(18±1) °C,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,上海雷磁仪器厂产)测定原料液和渗透液中的离子浓度,根据下式计算 $\text{TiO}_2$ 膜对 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 的截留率 $R_i$ :

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

其中: $C_p$ 为渗透液中 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 浓度; $C_f$ 为原料液中 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 浓度。

采用 LEO1550 型场发射电子显微镜(field emission electron microscope, FESEM)观察 $\text{TiO}_2$ 中孔膜的表面和断面形貌。

## 2 结果和讨论

### 2.1 $\text{TiO}_2$ 溶胶的性能

图 1 是采用钛酸四异丙酯为前驱体,通过颗粒溶胶路线制备出的 $\text{TiO}_2$ 溶胶的粒径分布。从图 1 可以看出:合成出的 $\text{TiO}_2$ 溶胶的粒径分布在 20~100 nm 之间,平均粒径为 41.3 nm,且溶胶外观呈淡蓝色,具备胶体的性质。

### 2.2 $\text{TiO}_2$ 粉末的 TG-DSC 分析

图 2 是非担载 $\text{TiO}_2$ 粉末的热重-差示扫描量热(thermogravimetric-differential scanning calorimetry, TG-DSC)曲线。从图 2 可以看出: $\text{TiO}_2$ 粉末在 87 °C 附近有 1 个较大吸热峰,并伴有较大的质量损失(11.1%),这主要是对应于粉末中自由水的脱除。在 335 °C 附近存在 1 个较小的吸热峰,并伴有约 6.5% 的质量损失,这可能是由于 $\text{TiO}_2$ 粉末进一步失去结

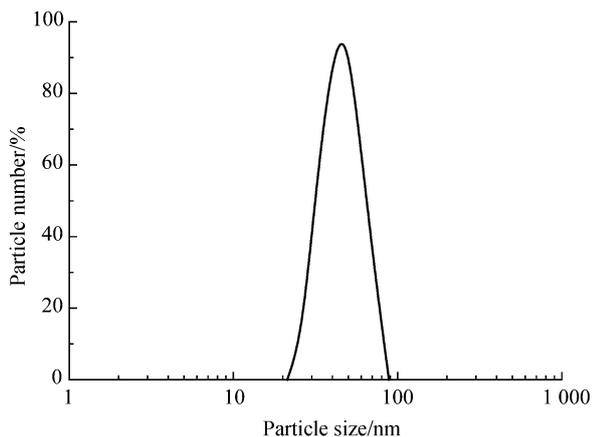


图 1 钛酸四异丙酯为前驱体制备的 TiO<sub>2</sub> 溶胶的粒径分布  
Fig.1 Particle size distribution of TiO<sub>2</sub> sol prepared using titanium isopropoxide as precursor

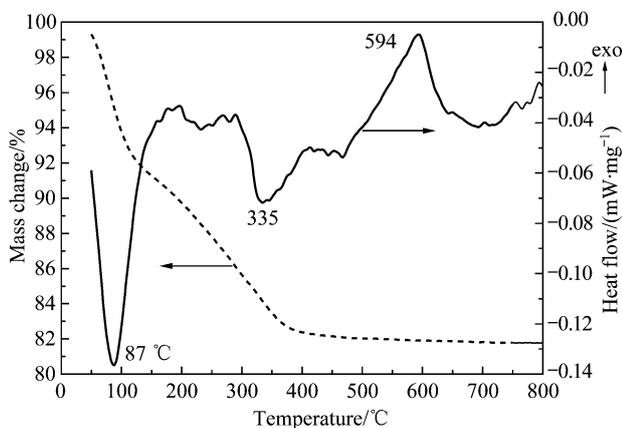


图 2 氧气气氛下 TiO<sub>2</sub> 粉末的 TG-DSC 曲线

Fig.2 Thermogravimetric-differential scanning calorimetry (TG-DSC) curves of the unsupported TiO<sub>2</sub> powder in oxygen atmosphere

合水和醇羟基所引起的。在 594 °C 附近的放热峰对应于锐钛型 TiO<sub>2</sub> 向金红石型 TiO<sub>2</sub> 的转变。<sup>[15]</sup> 因此, 为了防止 TiO<sub>2</sub> 膜的晶型从锐钛型 TiO<sub>2</sub> 向金红石型 TiO<sub>2</sub> 转变而导致颗粒粒径的增大,<sup>[17]</sup> TiO<sub>2</sub> 膜的烧成温度应低于 600 °C。

### 2.3 不同烧成温度下 TiO<sub>2</sub> 粉末的晶型及孔结构性能

图 3 是在不同烧成温度下得到的非担载 TiO<sub>2</sub> 粉末的 XRD 谱。从图 3 可以看出: 在室温(25 °C)下, 粉体即为锐钛型, 但是结晶度不是很高, 可能是粉体中仍然存在部分无定型 TiO<sub>2</sub> 的缘故。随着烧成温度的升高(从 400 °C 升高到 500 °C), 粉体的锐钛型衍射特征峰强度逐渐增大, 结晶度越来越高。

图 4 为在室温(25 °C)以及分别经过 400, 450 °C 和 500 °C 处理后的非担载 TiO<sub>2</sub> 粉末的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附

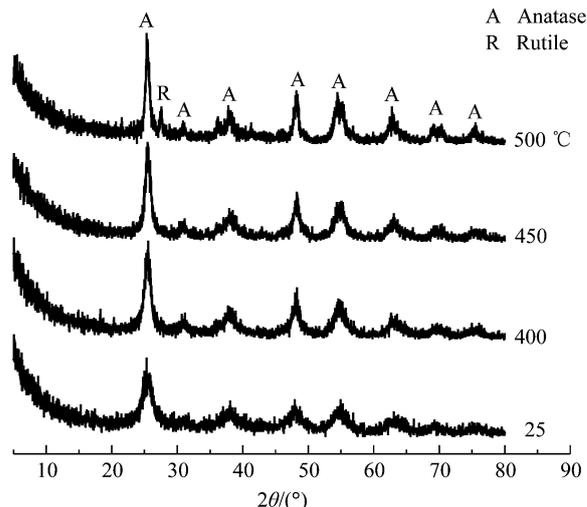


图 3 不同温度烧成 3 h 后的 TiO<sub>2</sub> 粉末 XRD 谱  
Fig.3 X-ray diffraction (XRD) patterns of unsupported TiO<sub>2</sub> powders calcined at different temperatures for 3 h

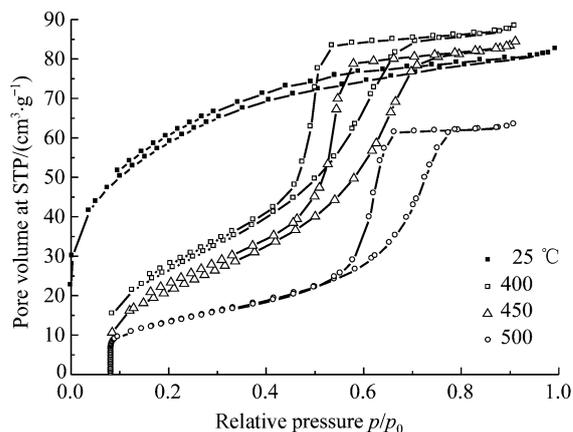


图 4 不同温度烧成 3 h 后 TiO<sub>2</sub> 粉末的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线

Fig.4 Nitrogen adsorption-desorption isothermal curves of unsupported TiO<sub>2</sub> powder calcined at different temperatures for 3 h

STP—Standard temperature and pressure;  $p, p_0$  are N<sub>2</sub> partial pressure and saturation vapor pressure, respectively.

等温线。从图 4 可以看出: 经过室温干燥后得到的 TiO<sub>2</sub> 粉末具有 I 型吸附-脱附等温线特征, 说明粉末中具有微孔结构。随着烧成温度的升高, 在 400~500 °C 的温度范围内, 粉体的吸附-脱附等温线均表现出具有滞后环的 IV 型吸附脱附等温线的特征。这是典型的具有中孔结构材料吸附脱附等温线, 说明经过高温处理后的 TiO<sub>2</sub> 粉体具有中孔结构。

图 5 为采用 BJH (Barrett-Joyner-Halenda) 方法计算出的相应的 TiO<sub>2</sub> 粉末的孔径分布曲线。从图 5 可以看出: 随着烧成温度的升高, 非担载 TiO<sub>2</sub> 粉末的孔径分布逐渐向大孔径方向移动。表 1 为不同温

表 1 不同温度烧成 3 h 下得到的非承载 TiO<sub>2</sub> 粉末的孔性能  
Table 1 Properties of pore of unsupported TiO<sub>2</sub> powders calcined at various temperatures for 3 h

Sample No.	Calcination temperature/°C	BET surface area/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	Average pore diameter/nm	Total pore volume/(cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )
Ti-25	25	204.0	2.5	0.1270
Ti-400	400	111.5	4.9	0.1363
Ti-450	450	92.1	5.7	0.1302
Ti-500	500	52.3	7.5	0.0979

BET—Barrett—Joyner—Halenda.

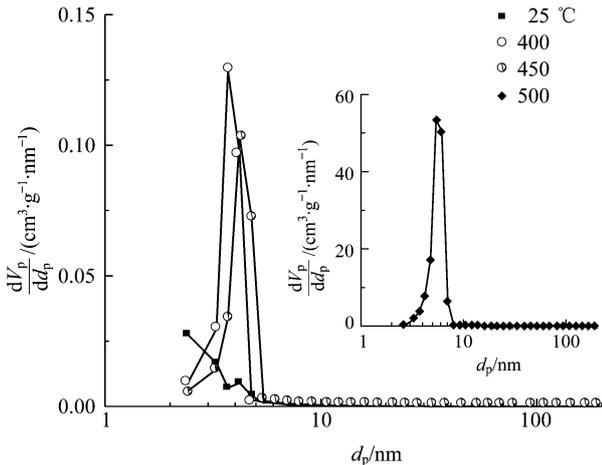


图 5 不同温度下烧成 3 h 的非承载 TiO<sub>2</sub> 粉末的孔径分布  
Fig.5 Pore size distributions of unsupported TiO<sub>2</sub> powders calcined at different temperatures for 3 h  
V<sub>p</sub>—Pore volume; d<sub>p</sub>—Pore diameter.

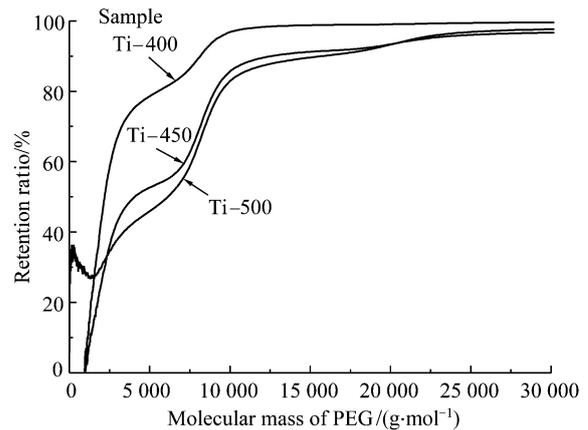


图 6 TiO<sub>2</sub> 中孔膜对 PEG 的截留性能  
Fig.6 Retention property of TiO<sub>2</sub> mesoporous membrane for polyglycol (PEG)

度烧成 3 h 得到的非承载 TiO<sub>2</sub> 粉末的孔结构数据。从表 1 可以看出：平均孔径从 2.5 nm (25 °C) 逐渐增大到 7.5 nm (500 °C)，粉末的比表面积从 204 m<sup>2</sup>/g(25 °C)减小到 52.3 m<sup>2</sup>/g (500 °C)。

2.4 中孔 TiO<sub>2</sub> 膜的性能

图 6 是在不同烧成温度下制备的 TiO<sub>2</sub> 中孔膜对 PEG 的截留性能。从图 6 可以看出：经过 400, 450 °C 和 500 °C 烧成的 TiO<sub>2</sub> 膜样品 Ti-400, Ti-450 和 Ti-500 对 PEG 的截留分子量分别是 8 150, 12 600 和 15 700。表明所制备的 TiO<sub>2</sub> 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：<sup>[6]</sup>

$$R(\text{Å}) = 0.262 \times (M_w)^{0.5} - 0.3 \quad (1)$$

其中：R 为 PEG 的分子半径；M<sub>w</sub> 为膜对 PEG 截留率为 90% 时对应的 PEG 的分子量(g/mol)。由式(1)可以计算出对应的膜孔径分别为 4.7, 5.8 nm 和 6.5 nm。说明随着烧成温度的升高，膜的孔径略有增大。

图 7 是经过不同温度烧成后 TiO<sub>2</sub> 中孔膜的纯水渗透通量。从图 7 可以看出：不同烧成温度下制备

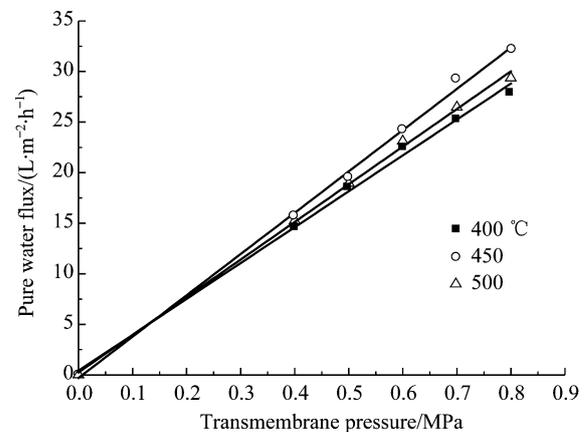


图 7 不同温度烧成 3 h 的 TiO<sub>2</sub> 中孔膜的纯水渗透通量  
Fig.7 Filtering flux of pure water of mesoporous TiO<sub>2</sub> membrane calcined at different temperatures for 3 h

的 TiO<sub>2</sub> 膜的纯水渗透通量与压力呈线性关系。从图 7 中还可以看出：当膜的烧成温度从 400 °C 增大到 450 °C 时，膜的纯水通量略有增加；而当烧成温度继续提高到 500 °C 时，膜的纯水通量反而略有降低。这是因为膜的纯水通量与膜的孔径和孔隙率大小有关。当膜的烧成温度从 400 °C 增大到 450 °C 时，由

于膜孔径略有增大(从 4.7 nm 增大到 5.8 nm), 而膜的孔隙率随烧成温度的升高变化不大, 因此膜的纯水通量略有增大。当膜的烧成温度继续增大到 500 °C 时, 虽然膜的孔径继续增大(达到 6.5 nm), 这可能由于烧成温度的升高导致膜的孔隙率降低, 造成 500 °C 烧成的膜的纯水通量反而略有降低。

图 8 是在不同 pH 值条件下, 膜样品 Ti-400、样品 Ti-450 和样品 Ti-500 对 0.001 mol/L Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液的截留性能。从图 8 可以看出: 在相同 pH 值条件下, TiO<sub>2</sub> 膜对 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 的截留率按从大到小的顺序为: 样品 Ti-400 > 样品 Ti-450 > 样品 Ti-500。随着溶液 pH 值的升高, 膜对 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 的截留率逐渐降低。值得注意的是, 样品 Ti-500 膜在 pH = 10 的条件下对 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 表现出负截留率, 造成这一结果的原因还有待进一步研究。从图 8 还可以看出: 在实验所考察的 pH 范围内, 当 pH 值为 3 时, 样品 Ti-400 膜对 1 mmol/L Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液具有最高的截留率, 达到 95.14%。说明所制备出的 TiO<sub>2</sub> 中孔膜有希望用于电镀废水中重金属离子截留。

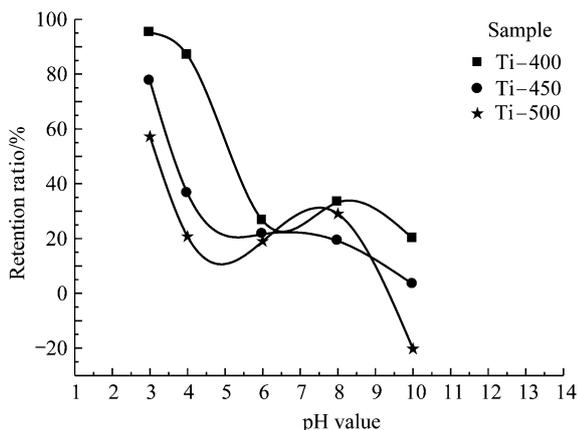


图 8 不同 pH 值条件下 TiO<sub>2</sub> 中孔膜对 0.001 mol/L 硝酸镍的截留性能

Fig.8 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (1 mmol/L) retention property of TiO<sub>2</sub> mesoporous membrane at different pH values

图 9 为经过 500 °C 烧成的 TiO<sub>2</sub> 中孔膜样品 Ti-500 的表面和断面的 FESEM 照片。从图 9b 放大的膜的表面照片可以看出: 500 °C 下烧成的 TiO<sub>2</sub> 膜的表面非常平整, 构成膜表面的 TiO<sub>2</sub> 颗粒大小较均一, 尺寸在 20~50 nm, 这与图 1 中采用动态光散射法测得的粒子大小基本一致。从图 9a 的 TiO<sub>2</sub> 中孔膜的断面 SEM 照片可以看出: 支撑层和膜层较清晰且结合较紧密, 膜层平整, 膜厚度为 200~300 nm。

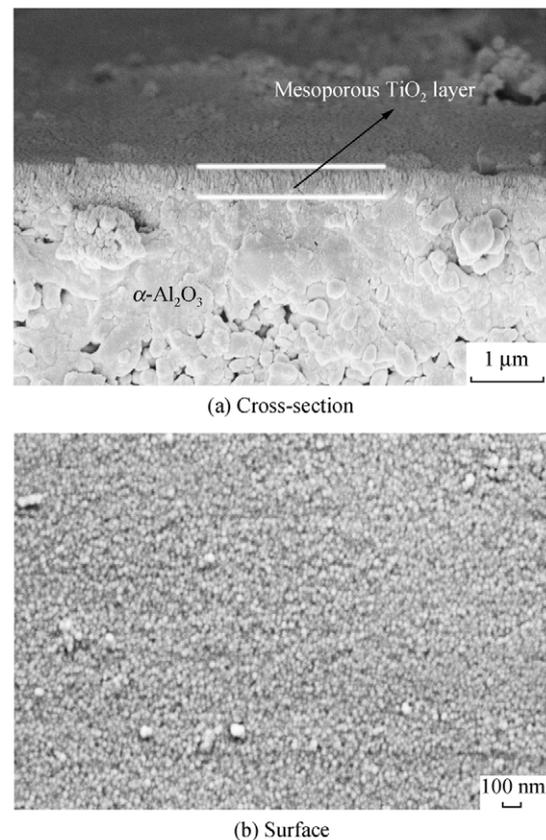


图 9 样品 Ti-500 中孔膜的表面和断面 FESEM 照片  
Fig.9 Field emission electron microscope (FESEM) photographs of the surface and cross-section of sample Ti-500 mesoporous membrane

### 3 结 论

以截留分子量小于 10 000 的中孔 TiO<sub>2</sub> 陶瓷膜的制备为目标, 以钛酸四异丙酯为前驱体, 通过颗粒溶胶路线制备出稳定的 TiO<sub>2</sub> 溶胶并以此溶胶制备出稳定的制膜液, 采用浸浆法, 经过一次涂膜, 在平均孔径约为 70 nm 的片状  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 支撑体上制备出完整无缺陷的 TiO<sub>2</sub> 中孔膜。通过研究得到以下结论。

(1) 以钛酸四异丙酯为前驱体, 在酸催化条件下, 通过颗粒溶胶路线制备出稳定的 TiO<sub>2</sub> 溶胶, 溶胶的粒径分布在 20~100 nm, 平均粒径为 41.3 nm。

(2) 烧成温度对非担载 TiO<sub>2</sub> 粉末和 TiO<sub>2</sub> 中孔膜性能有很大影响, 随着烧成温度的升高, TiO<sub>2</sub> 膜的孔径增大, 对 PEG 的截留分子量增大, 而对膜的渗透性能影响不大(渗透通量稳定在 30 L/(m<sup>2</sup>·h)。在 400~500 °C 的温度范围内, TiO<sub>2</sub> 膜均为锐钛矿晶型。

(3) 烧成温度为 400 °C 制备出的 TiO<sub>2</sub> 中孔膜的

孔径为 4.7 nm, 对 PEG 的截留分子量为 8 150, 对  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  溶液( $\text{pH}=3$ )的截留率达到 95.14%。

#### 参考文献:

- [1] 杨兴涛. 纳滤处理电镀废水实验研究[D]. 天津: 天津大学, 2006.  
YANG Xingtao. Experimental study on treatment of electroplating wastewater by nanofiltration (in Chinese, dissertation). Tianjin: Tianjin University, 2006.
- [2] CHEN S S, HSU B C, KO C H, et al. Recovery of chromate from spent plating solutions by two-stage nanofiltration processes [J]. Desalination, 2008, 229(1-3): 147-155.
- [3] AHN K H, SONG K G, CHA H Y, et al. Removal of ions in nickel electroplating rinse water using low-pressure nanofiltration [J]. Desalination, 1999, 122(1): 77-84.
- [4] CASTELBLANQUE J, SALIMBENI F. NF and RO membranes for the recovery and reuse of water and concentrated metallic salts from waste water produced in the electroplating process [J]. Desalination, 2004, 167(1-3): 65-73.
- [5] MUTHUKRISHNAN M, GUHA B K. Effect of pH on rejection of hexavalent chromium by nanofiltration [J]. Desalination, 2008, 219(1-3): 171-178.
- [6] PUHLFÜRB P, VOIGT A, WEBER R, et al. Microporous  $\text{TiO}_2$  membranes with a cut off <500 Da [J]. J Membr Sci, 2000, 174, 123-133.
- [7] VAN GESTEL T, VANDECASTEELE C, BUEKENHOUDT A, et al. Alumina and titania multilayer membranes for nanofiltration: preparation, characterization and chemical stability [J]. J Membr Sci, 2002, 207: 73-89.
- [8] VAN GESTEL T, KRUIDHOF H, BLANK D H A, et al.  $\text{ZrO}_2$  and  $\text{TiO}_2$  membranes for nanofiltration and pervaporation Part1. Preparation and characteration of a corrosion-resistant  $\text{ZrO}_2$  nanofiltration membrane with a MWCO<300 [J]. J Membr Sci, 2006, 284, 128-136.
- [9] BATICLE P, KIEFER C, LAKHCHAF N. Salt filtration on gamma alumina nanofiltration membranes fired at two different temperatures [J]. J Membr Sci, 1997, 135:1-8.
- [10] YOUNSSI S A, LARBOT A, PERSIN M, et al. Rejection of mineral salts on a gamma alumina nanofiltration membrane: Application to environmental process [J]. J Membr Sci, 1995, 102: 123-129.
- [11] TSURU T, TAKEZOE H, ASAEDA M. Ion separation by porous silica-zirconia nanofiltration membranes [J]. AIChE J, 1998, 44(3): 765-768.
- [12] SAFFAJ N, PERSIN M, YOUNSSI S A. et al. Removal of salts and dyes by low  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$  ultrafiltration membrane deposited on support made from raw clay [J]. Sep Purif Technol, 2005, 47: 36-42
- [13] SAFFAJ N, YOUNSSI S A, ALBIZANE A, et al. Preparation and characterization of ultrafiltration membranes for toxic removal from wastewater [J]. Desalination, 2004 (168): 259-263.
- [14] SAFFAJ N, YOUNSSI S A, ALBIZANE A, et al. Elaboration and properties of  $\text{TiO}_2\text{-ZnAl}_2\text{O}_4$  ultrafiltration membranes deposited on cordierite support [J]. Sep Purif Technol, 2004 (36): 107-114.
- [15] KUMAR K P N. Nanostructured ceramic membranes [D]. Enschede, the Netherlands: University of Twente, 1993.
- [16] ZASPALIS V T, van PRAAG W, KEIZER K, et al. Synthesis and characterization of primary alumina titania and binary membranes [J]. J Mater Sci, 1992, 27: 1023-1035.
- [17] SEKULIC J, MAGRASO A, TEN ELSHOF J E, et al. Influence of  $\text{ZrO}_2$  addition on microstructure and liquid permeability of mesoporous  $\text{TiO}_2$  membranes [J]. Micropor Mesopor Mater, 2004, 72: 49-57.
- [18] 章俞之, 于云, 宋力昕, 等. 二氧化钛超滤膜的制备及其渗透性能[J]. 硅酸盐学报, 2005, 33(8): 921-925.  
ZHANG Yuzhi, YU Yun, SONG Lixin, et al. J Chin Ceram Soc (in Chinese), 2005, 33(8): 921-925.
- [19] 茅慧, 邱鸣慧, 丁晓斌, 等. 干燥条件对溶胶-凝胶法制备  $\text{TiO}_2$  超滤膜的影响[J]. 南京工业大学学报: 自然科学版, 2008, 30(6): 5-9.  
MAO Hui, QIU Minghui, DING Xiaobin, et al. J Nanjing Univ Technol: Nat Sci Ed (in Chinese), 2008, 30(6): 5-9.
- [20] ARIAN N. Hydrogen-selective silica membranes for use in membrane stream reforming [D]. Enschede, the Netherlands: University of Twente, 1999: 54
- [21] SEKULIC J. Mesoporous and microporous titania membranes [D]. Enschede, the Netherlands: University of Twente, 2004: 44-45.