

研究论文

Ti/Zr 复合纳滤膜的制备及其性能

朱瓌之, 郭红林, 姜迁, 漆虹

(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, 江苏 南京 210009)

摘要: 通过聚合溶胶路线制备出稳定的 Ti/Zr(摩尔比=1:1)复合溶胶。采用浸浆法, 在平均孔径为 5~6 nm 的片状 α -Al₂O₃/ γ -Al₂O₃ 载体上制备出完整无缺陷的 Ti/Zr 复合纳滤膜。详细考察了焙烧温度对 Ti/Zr 粉体的影响, 并考察了 Ti/Zr 复合纳滤膜的性能。结果表明: 在较高烧成温度下(500 °C), Ti/Zr 粉体依然呈无定形态且保持微孔结构。在 400 °C 烧成温度下制备出孔径为 1.49 nm 的 Ti/Zr 复合纳滤膜, 该膜的截留分子量 (MWCO) 为 880, 纯水通量为 4.3 L · m⁻² · h⁻¹ · MPa⁻¹。在 pH=6, 压力 0.8 MPa 的条件下, 该膜对 0.005 mol · L⁻¹ 的 MgCl₂、CaCl₂ 的截留率分别为 85% 和 78%。

关键词: 陶瓷纳滤膜; Ti/Zr 复合; 离子截留; 溶胶-凝胶法

DOI: 10.11949/j.issn.0438-1157.20141645

中图分类号: TQ 028.5

文献标志码: A

文章编号: 0438—1157 (2015) 04—1600—07

Fabrication and properties of Ti/Zr composite nanofiltration membrane

ZHU Guizhi, GUO Honglin, JIANG Qian, QI Hong

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

Abstract: A stable Ti/Zr composite polymeric sol with Ti:Zr molar ratio of 1:1 was synthesized through the polymeric sol route. Disk α -Al₂O₃ supported mesoporous γ -Al₂O₃ membrane with an average pore size of 5—6 nm was used as support for nanofiltration membranes deposition. A defect-free Ti/Zr composite nanofiltration membrane superimposed on the support was fabricated *via* the dip-coating method followed by drying and calcination. The influence of calcination temperature on Ti/Zr powders was studied. The properties of Ti/Zr composite nanofiltration membrane were also investigated. Ti/Zr powders maintained amorphous state and microporous structure up to a calcination temperature of 500 °C. The MWCO, mean pore size and pure water flux of Ti/Zr composite nanofiltration membrane calcined at 400 °C were 880, 1.49 nm and 4.3 L · m⁻² · h⁻¹ · MPa⁻¹, respectively. Under the condition of pH=6 and transmembrane pressure 0.8 MPa, the retention properties of Ti/Zr composite membrane towards 0.005 mol · L⁻¹ MgCl₂ and CaCl₂ solutions were 85% and 78%, respectively.

Key words: ceramic nanofiltration membranes; Ti/Zr composite; ions retention; sol-gel method

2014-11-03 收到初稿, 2015-01-13 收到修改稿。

联系人: 漆虹。第一作者: 朱瓌之 (1988—), 男, 硕士研究生。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21276123); 国家高技术研究发展计划项目 (2012AA03A606); 江苏省“六大人才高峰”项目; 江苏高校优势学科建设工程项目。

Received date: 2014-11-03.

Corresponding author: Prof. QI Hong, hqi@njtech.edu.cn

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (21276123), the National High Technology Research and Development Program of China (2012AA03A606), the “Summit of the Six Top Talents” Program of Jiangsu Province and the Priority Academic Program Development of Jiangsu Higher Education Institutions.

引言

与有机膜相比,孔径 1~2 nm 的陶瓷纳滤膜由于具有耐高温、机械强度高、耐溶剂和耐酸碱腐蚀性能好等优点,是无机膜的研究热点之一。就其材料来说,目前主要有 γ - Al_2O_3 ^[1-2]、 HfO_2 ^[3]、 TiO_2 ^[1,4-8]、 ZrO_2 ^[9-11]及其复合物^[12-13],其中 TiO_2 、 ZrO_2 具有较好的化学稳定性,是研究最多的陶瓷纳滤膜材料。但是,目前陶瓷纳滤膜制备存在几个难题:其中之一是由于陶瓷纳滤膜的孔径小于 2 nm,其对烧成温度非常敏感^[14-15]。一方面,较低的烧成温度可以保持纳滤膜材料的微孔结构,但是会造成其与载体层的结合强度较低,影响膜的机械强度;另一方面,较高的烧成温度可以保证膜的强度,但是会使膜材料发生晶型转变,导致晶粒长大,膜孔径增大,甚至产生缺陷。如溶胶-凝胶法制备的微孔 TiO_2 和 ZrO_2 材料,其在 300~400 °C 下分别会出现锐钛矿相和正四方相^[14]。对微孔 ZrO_2 膜来说^[10],当烧成温度从 350 °C 升高到 400 °C 时,其 MWCO 从 354 增大到 1195。另外, Kreiter 等^[16]在研究微孔 ZrO_2 膜渗透汽化性能时也发现,经 380 °C 烧成得到的 ZrO_2 (正四方相)膜,其表面存在大量缺陷。针对这一问题,目前研究者们主要采用在 ZrO_2 或 TiO_2 中掺杂晶型稳定剂的方法^[15](如 Y_2O_3 、 MgO 、 CaO 和 La_2O_3 等)从而提高 ZrO_2 或 TiO_2 材料的晶型转变温度。然而,由于晶型稳定剂价格不菲,且均易与酸性物质反应,采用该方法改性后材料的耐酸碱性能有待考证。考虑到 ZrO_2 和 TiO_2 材料均具有较好的耐酸碱性能,少数研究者将其进行复合。研究表明,采用该方法确实能够提高 Ti/Zr 复合材料的晶型转变温度。然而,Ti/Zr 纳滤膜的研究仍然存在以下问题: ZrO_2 和 TiO_2 前驱体的水解速率极快,制备出稳定的 Ti/Zr 聚合溶胶的难度大;Ti/Zr 复合膜的孔径一般大于 2 nm,还不是严格意义上的纳滤膜。如 Spijksma 等^[12]采用溶胶-凝胶法制备出 Ti/Zr 非担载膜(摩尔比为 2:1),其晶型转变温度高于 650 °C,但经 400 °C 烧成的 Ti/Zr 复合膜,其气体分离性能仅在努森扩散范围。Aust 等^[13]采用溶胶-凝胶法制备的 Ti/Zr 非担载膜(摩尔比为 2:1),其晶型转变温度为 700 °C,但经 500 °C 烧成的 Ti/Zr 复合膜对直接耐晒桃红 BK ($M_w=990 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\text{C}_{33}\text{H}_{20}\text{N}_8\text{Na}_4\text{O}_{15}\text{S}_4$) 的截留率仅为 74%。

综上,本文首先通过精确控制聚合溶胶的制备过程参数,制备出稳定的 Ti/Zr 复合聚合溶胶,并

对经不同温度焙烧的 Ti/Zr 粉体进行晶型和孔结构表征,进而制备出完整无缺陷的 Ti/Zr 复合纳滤膜。最后,对 Ti/Zr 复合膜的性能如水通量、MWCO 和盐截留,进行了表征。

1 实验材料和方法

1.1 Ti/Zr 粉体及 Ti/Zr 复合纳滤膜的制备

以正丙醇锆(纯度为 70%, Gelest 公司)和异丙醇钛(纯度 99%, Gelest 公司)为前驱体,二乙醇胺(纯度 99%, 上海凌峰化学试剂有限公司)为螯合剂,控制 H_2O 与前驱体的摩尔比为 5,在 60 °C 下强烈搅拌,经水解和聚合反应得到 Ti/Zr 复合溶胶(Ti:Zr=1:1,摩尔比)。将溶胶置于烘箱中,经 45 °C 干燥后并分别经 400、500、600 和 700 °C 焙烧(升降温速率 $0.5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$),得到的粉体分别表示为 Ti/Zr-400、Ti/Zr-500、Ti/Zr-600 和 Ti/Zr-700。将 Ti/Zr 复合聚合溶胶稀释后得到制膜液,通过浸浆法(dip-coating)在平均孔径为 5~6 nm 的片状 γ - Al_2O_3 膜表面涂覆 1 次后,经 400 °C 煅烧(升降温速率 $0.5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)后得到 Ti/Zr 复合膜,并标记为 Ti/Zr-400 膜。

1.2 Ti/Zr 粉体及 Ti/Zr 复合纳滤膜的表征

采用粒径分析仪(Zetatracc, Microtrac 公司)测定 Ti/Zr 溶胶的粒径分布,Ti/Zr 溶胶的尺寸以体积分布表示。采用 zeta 电位分析仪(Zetasizer, Malvern 公司)表征 Ti/Zr 粉体在不同单组分盐溶液中的 zeta 电位。采用 X 射线衍射仪(XRD, Bruker D8, Advance diffractometer)表征经不同温度焙烧得到的 Ti/Zr 粉体的晶型。采用 N_2 吸附脱附法(Belsorp-mini, Bel 公司)测定 Ti/Zr 粉体的比表面积和孔结构,粉体的微孔和总孔体积分别对应曲线中 $P/P_0=0.1$ 、 $P/P_0=0.95$ 时粉体的吸附体积^[17],采用非定域密度函数理论模型(NLDFT)计算得到 Ti/Zr 粉体的平均孔径。采用场发射扫描电镜(FESEM, Leo 1550, Carl Zeiss)观察 Ti/Zr-400 膜的微观形貌。

采用片状陶瓷膜终端过滤装置^[18]测定 Ti/Zr 复合膜的纯水通量、截留分子量及对单组分盐离子的截留性能。截留分子量测定方法^[19]如下:采用相对分子质量分别为 200、600、1500 和 4000 的聚乙二醇(PEG, Alfa Aesar 公司),配制成浓度为 $3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液,控制原料液侧压力为 0.76 MPa,温度为 $(25 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$,在 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 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(GPC, Waters)分析膜的截留性能,膜对 PEG 的截留率为 90% 时对应的 PEG 的分子量定义为膜的截留分子量(MWCO)。Ti/Zr-400 膜对单组分盐溶液的截留性能采用以下方法测定:将 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 CaCl_2 、 Na_2SO_4 和 NaCl 分别配制成浓度为 0.005、0.01、0.025、0.05、0.1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐溶液,采用 HNO_3 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 调节溶液的 pH。控制原料侧温度为 (25 ± 2) , 压力为 0.4~0.8 MPa, 在 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的搅拌转速下过滤,待过滤过程稳定 1 h 后,取一定量的原料液和渗透液,采用电导率仪(DDS-307, 上海雷磁仪器厂)分别测定原料液和渗透液中的电导率,通过标准曲线转化为离子浓度。根据式(1),计算 Ti/Zr-400 膜对盐溶液和 PEG 的截留率

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

式中, C_p 为渗透液中物质的浓度, C_f 为原料液中物质的浓度, R_i 为膜的截留率。

2 实验结果与讨论

2.1 Ti/Zr 复合溶胶粒径分布

图 1 是通过聚合溶胶路线制备的 Ti/Zr 复合溶胶的粒径分布。从图中可以看出,本研究制备的 Ti/Zr 复合溶胶呈单峰分布,其平均粒径约为 8 nm,溶胶外观澄清透明。

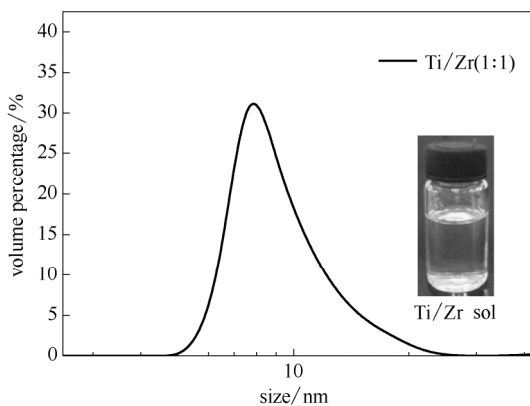


图 1 Ti/Zr 复合聚合溶胶的粒径分布(Ti:Zr 摩尔比为 1:1)

Fig.1 Particle size distribution of Ti/Zr composite sol (Ti:Zr mol ratio=1:1)

2.2 Ti/Zr 粉体的晶型和孔结构

经不同温度焙烧得到的 Ti/Zr 粉体的 XRD 谱图如图 2 所示。由图 2 可以看出,当焙烧温度低于 600 时, Ti/Zr 粉体均呈无定形态;当焙烧温度升高到 700 时, Ti/Zr 粉体出现 ZrTiO_4 的晶型衍射峰

[13]。表明本研究制备的 Ti/Zr 复合粉体的晶型转变温度高于 600, 并且明显高于 TiO_2 [7] 和 ZrO_2 [9] 的晶型转变温度。目前,在 ZrO_2 溶胶合成阶段掺入晶型稳定剂,从而提高晶型转变温度存在以下两种机理 [15]: 掺杂小于四价的金属醇盐。由于掺杂物与 Zr^{4+} 价态不同,改变了 ZrO_2 网络结构中氧空位的浓度,从而产生晶格应变和晶体缺陷,增大了晶型转变时所需的临界粒径大小,如 CaO-ZrO_2 、 MgO-ZrO_2 和 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 体系。掺杂与 Zr^{4+} 价态相同的金属醇盐,如硅醇盐。由于 SiO_2 基质包覆在 ZrO_2 网络结构的表面,增大了 ZrO_2 沿网络结构扩散的难度,因此抑制了 ZrO_2 颗粒的成核和增长。考虑到本研究中掺杂的 Ti^{4+} 与 Zr^{4+} 的价态相同,因此, ZrO_2 网络结构的表面可能包覆了一层 TiO_2 基质,增大了 ZrO_2 沿其网络结构扩散的难度,进而抑制 ZrO_2 颗粒的成核和增长,最终提高了 ZrO_2 的晶型转变温度。

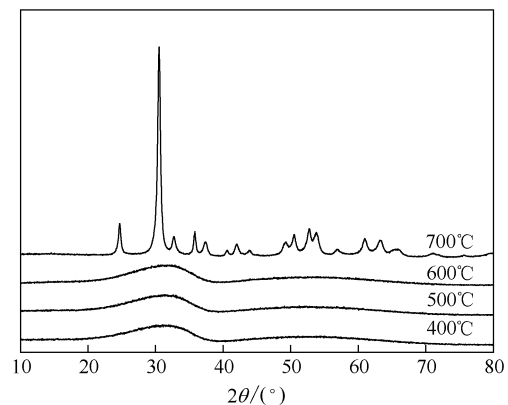


图 2 不同温度焙烧的 Ti/Zr 粉体的 XRD 谱图

Fig.2 XRD patterns of Ti/Zr composite powders calcined at different temperatures

表 1 是经不同温度焙烧后 Ti/Zr 粉体的孔结构数据。由表 1 可以看出,纯 TiO_2 和 ZrO_2 粉体如要保持微孔结构,焙烧温度需分别控制在 350 和 400。而对于本文采用聚合溶胶路线制备的 Ti/Zr(摩尔比为 1:1)粉体,当烧成温度为 500 时,粉体依然具有 II 型吸附脱附等温线特征。当烧成温度为 600 时,粉体具有 III 型吸附脱附等温线特征。这说明,本文制备的 Ti/Zr 复合溶胶,在较高烧成温度下(500)依然能保持微孔结构。值得注意的是,虽然 $\text{TiO}_2\text{-350}$ 、 $\text{ZrO}_2\text{-400}$ 和 Ti/Zr-400 都具有微孔结构,但粉体中微孔所占比例 ($V_{\text{micro}}/V_{\text{total}}$) 相差较大。 $\text{TiO}_2\text{-350}$ 、 $\text{ZrO}_2\text{-400}$ 和 Ti/Zr-400 粉体的微孔比例分别为 53.39%、46.23% 和 64.48%。这是因为

表 1 经不同温度焙烧后 TiO₂、ZrO₂、Ti/Zr 粉体的孔结构数据

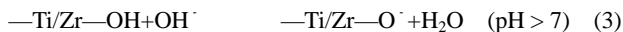
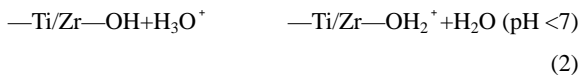
Table 1 Properties of TiO₂, ZrO₂ and Ti/Zr composite powders calcined at various temperatures

Sample	Type of nitrogen adsorption/desorption isothermal curve	V _{micro} (STP)/cm ³ · g ⁻¹	V _{total} (STP)/cm ³ · g ⁻¹	(V _{micro} /V _{total})/%	Average pore diameter/nm
TiO ₂ -350 ^[7]		23.62	44.24	53.39	—
TiO ₂ -400 ^[7]		3.75	8.82	42.52	—
ZrO ₂ -400 ^[10]		5.09	11.01	46.23	—
ZrO ₂ -500 ^[10]		5.43	18.12	29.96	—
Ti/Zr-400		12.60	19.54	64.48	0.65
Ti/Zr-500		15.05	20.48	73.47	0.81
Ti/Zr-600		—	—	—	2.91

虽然 TiO₂-350 和 ZrO-400 粉体具有 Ⅱ型吸附脱附等温线特征，具有微孔结构，但是其对应的 XRD 谱图分别具有锐钛矿^[7]和正四方相^[9]的特征峰，说明粉体中发生了晶粒长大和孔径增大现象。而对于 Ti/Zr-400 粉体而言，不但具有 Ⅱ型吸附脱附等温线特征，而且其 XRD 谱图也呈现无定形态，可以断定 Ti/Zr-400 粉体中保持了微孔结构，从而表现为较高的微孔比例(64%)。由表 1 还可以看出，根据 NLDFT 模型计算得到 Ti/Zr-400、Ti/Zr-500 和 Ti/Zr-600 粉体的的平均孔径分别为 0.65、0.81 和 2.91 nm。该结果与表 1 中粉体的氮气吸附脱附等温线数据相吻合。

2.3 Ti/Zr 粉体的 zeta 电位

图 3 是 Ti/Zr 粉体在不同 pH 盐溶液中的 zeta 电位。对于 0.005 mol · L⁻¹ NaCl 溶液(1-1 型)，粉体的 zeta 电位大小和符号均受到溶液 pH 的影响。当溶液 pH<7 时，粉体的 zeta 电位为正值，其随 pH 的减小而升高，表现为 zeta 电位从+1.1 mV 上升到+17.6 mV。当溶液 pH>7 时，粉体的 zeta 电位为负值，其绝对值随溶液 pH 的增大而增大。当溶液 pH=7 时，粉体的 zeta 电位为 0，表明 Ti/Zr 粉体在 NaCl 溶液中的等电点为 pH=7。上述结果是由于 Ti/Zr 膜表面的一Ti/Zr—OH 基团在不同 pH 溶液环境中存在如式(2)和式(3)所示的化学平衡^[5]。



对于 0.005 mol · L⁻¹ Na₂SO₄ 溶液(1-2 型)，粉体的 zeta 电位曲线具与 1-1 型溶液有相似的变化趋势，然而电位始终保持为负值。这是由于一Ti/Zr—OH 基团能够吸附 SO₄²⁻，进而形成带有 SO₄²⁻ 的配合物^[5]。对于 0.005 mol · L⁻¹ MgCl₂ 或 CaCl₂ 溶液(2-1 型)，粉体的 Zeta 电位曲线也与 1-1 型溶液有相似的变化趋势，而电位符号一直为正值。这是由于

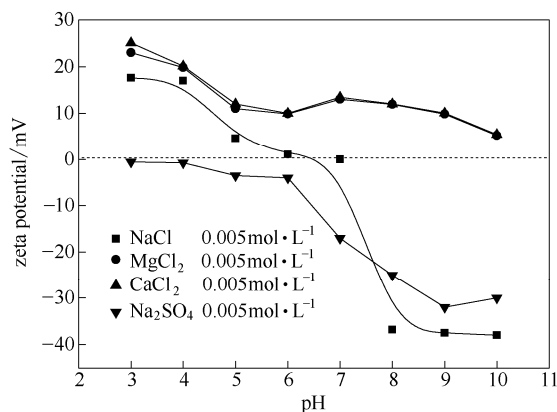


图 3 Ti/Zr 粉体在不同 pH 条件下盐溶液中的 zeta 电位
Fig. 3 Zeta potential of Ti-Zr powders as function of pH

—Ti/Zr—OH 基团能够吸附 Mg²⁺或 Ca²⁺，进而形成带有 Mg²⁺或 Ca²⁺的配合物^[5]。

2.4 Ti/Zr 复合膜的微观形貌

采用上述 Ti/Zr 复合聚合溶液制备 Ti/Zr 复合膜，该膜表面和断面的场发射扫描电镜照片如图 4 和图 5 所示。由图 4 可以看出，膜的表面完整、无缺陷。由图 5 可以明显看出 Ti/Zr 复合膜具有 α-Al₂O₃/γ-Al₂O₃/Ti/Zr 的 3 层结构，顶层 Ti/Zr 膜厚度约为 200 nm。

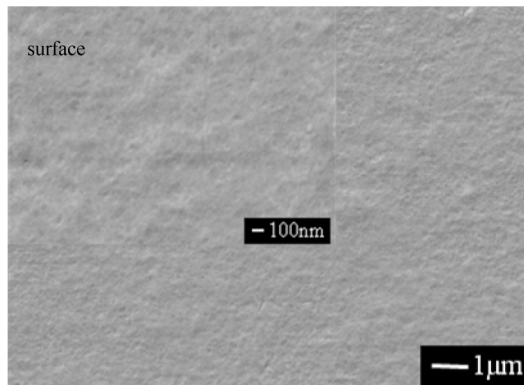


图 4 Ti/Zr 复合膜表面的 FESEM 照片
Fig.4 FESEM photo of surface of Ti/Zr composite membrane

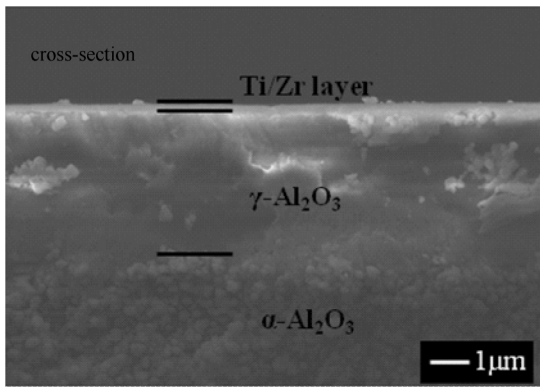


图 5 Ti/Zr 复合膜断面的 FESEM 照片

Fig.5 FESEM photo of cross-section of Ti/Zr composite membrane

2.5 Ti/Zr 复合膜的纯水通量及截留分子量

图 6 是 Ti/Zr-400 膜的纯水通量随压力的变化图。由图 6 可以看出, Ti/Zr-400 膜的纯水通量随压力的增大而增大, 其纯水渗透系数为 $4.3 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-1}$ 。图 7 是 Ti/Zr-400 膜对 PEG

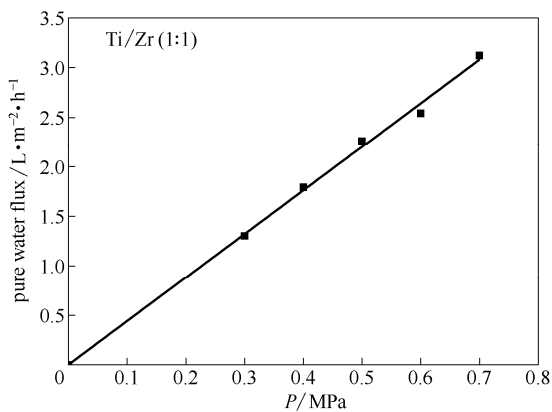


图 6 Ti/Zr-400 膜的纯水通量

Fig.6 Pure water flux of Ti/Zr composite membrane calcined at 400

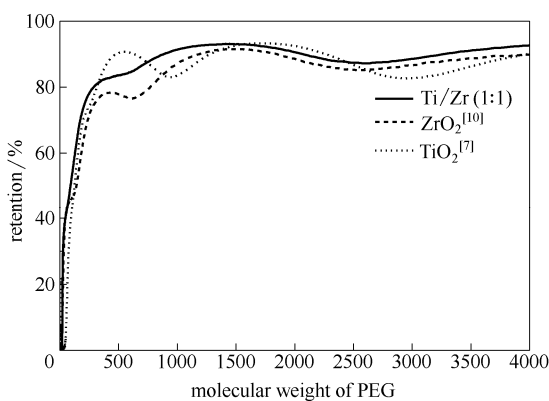


图 7 TiO_2 -400^[7]、 ZrO_2 -400^[10]、Ti/Zr-400 膜对 PEG 的截留性能

Fig.7 PEG retention properties of TiO_2 ^[7], ZrO_2 ^[10] and Ti/Zr composite membranes all calcined at 400

的截留性能。由图 7 可以看出, Ti/Zr-400 膜的 MWCO 为 880, 根据 PEG 尺寸与分子量大小之间的关系式(4), 计算得到的平均孔径为 1.49 nm ^[8]。

$$R=0.262M_w^{0.5}-0.3 \quad (4)$$

式中, R 为 PEG 的分子半径, \AA ($1\text{\AA}=0.1 \text{ nm}$); M_w 为膜对 PEG 截留率为 90% 时对应的 PEG 的分子量。值得注意的是, 在相同焙烧温度下, ZrO_2 -400 膜和 TiO_2 -400 膜的 MWCO 较高, 分别为 1195 和 1280, 计算得到的膜孔径分别为 1.75 nm 和 1.81 nm 。从以上粉体的研究结果可知, 相对于 ZrO_2 -400 和 TiO_2 -400 粉体, 由于 Ti/Zr-400 粉体中保持了较高的微孔比例, 使得相应制备得到的 Ti/Zr-400 膜的平均孔径更小。

2.6 Ti/Zr-400 膜对离子的截留性能

图 8 是压力为 0.8 MPa 时, Ti/Zr-400 膜对浓度为 $0.005 \sim 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaCl 、 CaCl_2 、 Na_2SO_4 和 MgCl_2 溶液的截留性能。由图 8 可以看出, 膜对盐溶液的截留性能均随浓度增大而减小。纳滤膜的离子截留性能是基于荷电效应引起的^[20], 随着盐溶液浓度的升高, 离子强度增加, 双电层厚度减小, 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^[5]。值得注意的是, 在 $\text{pH}=6$ 和压力为 0.8 MPa 的条件下, Ti/Zr-400 膜对盐溶液的截留率按 $R(\text{CaCl}_2, \text{MgCl}_2) > R(\text{NaCl}) > R(\text{Na}_2\text{SO}_4)$ 顺序降低。该结果可以通过荷电效应和 Ti/Zr 粉体在盐溶液中的 zeta 电位数据(图 3)来解释^[7,10]。由图 3 可以看出, 当 $\text{pH}=6$ 时, 粉体在 2-1 型溶液中的 zeta 电位大于在 1-1 型溶液中的 zeta 电位, 导致荷正电的 Ti/Zr 膜与二价同离子的排斥力大于其与一价同离子的排斥力; 另外, Ti/Zr 粉体在 1-2 型溶液中的 zeta 电位为负, 反离子削弱了膜的

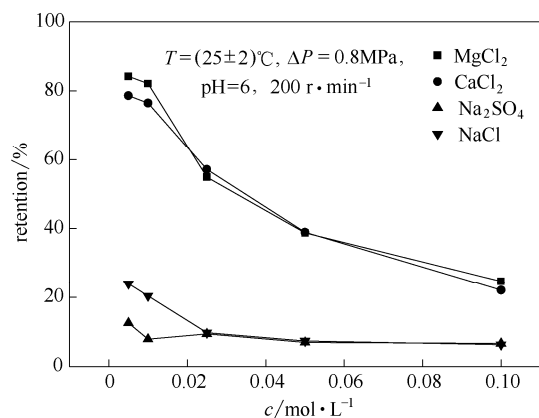


图 8 不同浓度下 Ti/Zr-400 膜对离子的截留性能

Fig.8 Ions retention properties of Ti/Zr-400 composite membrane as function of salt concentration

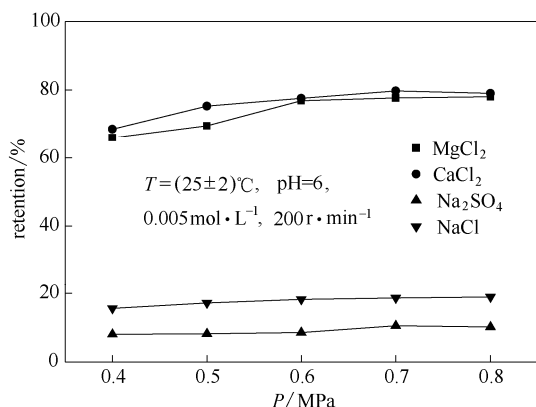


图9 不同压力下 Ti/Zr-400 膜对离子的截留性能
Fig.9 Ions retention properties of Ti/Zr-400 composite membrane as function of trans-membrane pressure

排斥力, 因此膜对盐溶液的截留率按 $R(\text{CaCl}_2, \text{MgCl}_2) > R(\text{NaCl}) > R(\text{Na}_2\text{SO}_4)$ 顺序降低。

图9是在不同压力条件下, Ti/Zr-400膜对 $0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐溶液的截留性能。由图9可以看出, 膜对4种溶液的离子截留率均随压力的升高而增大 (0.4~0.6 MPa), 并趋于一定值。上述结果可以通过不可逆热力学模型(Speigler-Kedem公式)解释^[21-22], 如式(5)和式(6)所示

$$J_v = -L_v \left(\frac{dp}{dx} - \sigma \frac{d\pi}{dx} \right) \quad (5)$$

$$J_s = -L_s \frac{dC_s}{dx} + (1 - \sigma) C_s J_v \quad (6)$$

式中, J_v 为溶剂通量, J_s 为溶质通量, L_v 为纯水渗透系数, L_s 为溶质渗透系数, p 为压力, π 为渗透压, σ 为反射系数, C_s 为溶质浓度。

将边界条件 ($x=0, C_s=C_0$) 和 ($x=\Delta x, C_s=C_p$) 代入式(6), 得到关于理论截留率的计算式(7)

$$R = 1 - \frac{1 - \sigma}{1 - \sigma \exp \left[\left(\frac{\sigma - 1}{\omega} \right) J_v \right]} \quad (7)$$

式中, R 为理论截留率, $\omega = L_s / \Delta x$ (膜厚)。

由式(6)可以看出, 溶质通量是由压力梯度下的对流过程和浓度梯度下的扩散过程决定的。在低压下, 扩散过程起主导作用, 因此, 由式(7)计算得到的理论截留率较低。当压力升高时, 对流过程不断增强, 在高压下, 式(7)中的指数项趋近于0, 使得计算得到的理论截留率趋近于最大值 σ 。因此, Ti/Zr-400膜对离子的截留率均随压力的升高而增大, 并趋于一定值。值得注意的是, Ti/Zr-400膜对 MgCl_2 、 CaCl_2 的截留率可高达85%、78%, 而对 Na^+ 的截留率 < 20%。

3 结论

本文通过聚合溶胶路线成功制备出 Ti/Zr (摩尔比=1:1) 粉体及 Ti/Zr 复合纳滤膜, 通过研究得到如下结论。

(1) Ti/Zr 粉体的晶型转变温度在 600~700 °C, 与纯 TiO_2 和 ZrO_2 非担载膜相比, 其晶型转变温度至少提高了 200 °C。经 500 °C 焙烧的 Ti/Zr 粉体仍保持微孔结构。

(2) 经 400 °C 烧成得到的 Ti/Zr 复合膜, 其对 PEG 的截留分子量为 880, 纯水通量为 $4.3 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-1}$, 经计算得其孔径为 1.49 nm。Ti/Zr-400 膜对 MgCl_2 、 CaCl_2 的截留率可高达 85%、78%, 对 Na^+ 的截留率 < 20%。

References

- [1] Gestel T V, Vandecasteele C, Buekenhoudt A, Dotremont C, Luyten J, Bruggen B V, Maes G. Corrosion properties of alumina and titania NF membranes [J]. *J. Membr. Sci.*, 2003, **214**(1): 21-29
- [2] Schaepe J, Vandecasteele C, Peeters B, Luyten J, Dotremont C, Roels D. Characteristics and retention properties of a mesoporous $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ membrane for nanofiltration [J]. *J. Membr. Sci.*, 1999, **163**(2): 229-237
- [3] Blanc P, Larbot A, Palmeri J, Lopez M, Cot L. Hafnia ceramic nanofiltration membranes (): Preparation and characterization [J]. *J. Membr. Sci.*, 1998, **149**: 151-161
- [4] Sekulic J, Elshof J E T, Blank D H A. A microporous titania membrane for nanofiltration and pervaporation [J]. *Adv. Mater.*, 2004, **16**(17): 1546-1550
- [5] Gestel T V, Vandecasteele C, Buekenhoudt A, Dotremont C, Luyten J, Leysen R, Bruggen B V, Maes G. Salt retention in nanofiltration with multilayer ceramic TiO_2 membranes [J]. *J. Membr. Sci.*, 2002, **209**(2): 379-389
- [6] Tsuru T, Hironaka D, Yoshioka T, Asaeda M. Effect of divalent cation on permeate volume flux through porous titania membranes [J]. *Desalination*, 2002, **147**: 213-216
- [7] Qi Hong (漆虹), Li Shida (李世大), Jiang Xiaolu (江晓璐), Han Jing (韩静). Preparation and ions retention properties of TiO_2 nanofiltration membranes [J]. *Journal of Inorganic Materials (无机材料学报)*, 2011, **26**(3): 1-6
- [8] Puhlfürb P, Voigt A, Weber R, Morbé M. Microporous TiO_2 membranes with a cut off <500 Da [J]. *J. Membr. Sci.*, 2000, **174**(1): 123-133
- [9] Jiang Q, Zhu, G Z, Chen J W, Qi H, Xu N P. Corrosion resistance of ZrO_2 nanofiltration membranes [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society (硅酸盐学报)*, 2013, **41**(12): 1632-1637
- [10] Qi H, Zhu G Z, Li L, Xu N P. Fabrication of a sol-gel derived microporous zirconia membrane for nanofiltration [J]. *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, 2012, **62**(2): 208-216
- [11] Gestel T V, Kruidhof H, Blank D H A. ZrO_2 and TiO_2 membranes for nanofiltration and pervaporation (): Preparation and characterization of a corrosion-resistant ZrO_2 nanofiltration membrane with a

- MWCO<300 [J]. *J. Membr. Sci.*, 2006, **284**(1/2): 128-136
- [12] Spijksma G I, Huiskes C, Benes N E, Kruidhof H, Blank D H A, Kessler V G, Bouwmeester H J M. Microporous zirconia-titania composite membranes derived from diethanolamine-modified precursors [J]. *Adv. Mater.*, 2006, **18**(16): 2165-2168
- [13] Aust U, Benfer S, Dietze M, Rost A, Tomandl G. Development of microporous ceramic membranes in the system $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ [J]. *J. Membr. Sci.*, 2006, **281**(1/2): 463-471
- [14] Chang C H, Gopalan R. A comparative study on thermal and hydrothermal stability of alumina, titania and zirconia membranes [J]. *J. Membr. Sci.*, 1994, **91**:27-45
- [15] Monte F D, Larsen W, Mackenzie J D. Stabilization of tetragonal ZrO_2 in $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ binary oxides [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2000, **83**(3): 628-634
- [16] Kreiter R, Rietkerk M, Bonekamp B, *et al.* Sol-gel routes for microporous zirconia and titania membranes [J]. *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, 2008, **48**(1): 203-211
- [17] Antonio D P, Antonio M G, Eduardo M C C, Ricardo Caruso. Influence of the type of solvent on the textural evolution of yttria stabilized zirconia powders obtained by the sol-gel method: characterization and study of the fractal dimension [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2005, **351**(24/25/26): 2115-2121
- [18] Qi Hong(漆虹), Jiang Xiaoluo(江晓骆), Han Jing(韩静), Fan Yiqun(范益群), Xing Weihong(邢卫红). Preparation and corrosion-resistant property of mesoporous ZrO_2 membrane [J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*(过程工程学报), 2009, **9**(6): 1216-1221
- [19] Gestel T V, Vandecasteele C, Buekenhoudt A, Dotremont C, Luyten J, Leysen R, Bruggen B V. Alumina and titania multilayer membranes for nanofiltration:preparation, characterization and chemical stability [J]. *J. Membr. Sci.*, 2002, **207**(1): 73-89
- [20] Tsuru T, Hironaka D, Yoshioka T, Asaeda M. Titania membranes for liquid phase separation: effect of surface charge on flux [J]. *Sep. Purif. Technol.*, 2001, **25**(1/2/3): 307-314
- [21] Tsuru T, Sudoh T, Yoshioka T, Asaeda M. Nanofiltration in non-aqueous solutions by porous silica-zirconia membranes [J]. *J. Membr. Sci.*, 2001, **185**(2): 253-261
- [22] Mehiguene K, Garba Y, Taha S, Gondrexon N, Dorange G. Influence of operating conditions on the retention of copper and cadmium in aqueous solutions by nanofiltration: experimental results and modelling [J]. *Sep. Purif. Technol.*, 1999, **15**(2): 181-187